

# Parameterfreie Untersuchung der elektronischen Struktur von graphitartigem Kohlenstoff

– Diplomarbeit –

Ralf Hambach



---

seit 1558

Friedrich-Schiller-Universität Jena  
Physikalisch-Astronomische Fakultät

eingereicht von: Ralf Hambach  
geboren am: 22.02.1983 in Karl-Marx-Stadt (jetzt Chemnitz)

1. Gutachter: Prof. Dr. sc. nat. Friedhelm Bechstedt
2. Gutachter: Dr. Lucia Reining (Directrice de recherche au CNRS)

Tag der Verleihung des Diploms: 11.07.2007

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einführung</b>	<b>iv</b>
<b>1 Grundzustandseigenschaften</b>	<b>1</b>
1.1 Das Vielteilchenproblem . . . . .	1
1.1.1 Identische Teilchen . . . . .	2
1.1.2 Die zweite Quantisierung . . . . .	2
1.1.3 Variationsprinzip für Wellenfunktionen . . . . .	3
1.1.4 Integrierte Variablen . . . . .	4
1.1.5 Quasiteilchen . . . . .	4
1.2 Dichtefunktional–Theorie (DFT) . . . . .	5
1.2.1 Die Grundzustandsdichte als Variable . . . . .	6
1.2.2 Variationsprinzip für die Dichte . . . . .	6
1.2.3 Das Energiefunktional . . . . .	7
1.2.4 Kohn–Sham–Formalismus . . . . .	8
1.2.5 Lokale Dichteanäherung (LDA) . . . . .	9
1.3 Numerik . . . . .	9
1.3.1 Ebene Wellen . . . . .	10
1.3.2 Pseudopotentiale . . . . .	11
1.3.3 Eigenwertprobleme . . . . .	12
1.3.4 Strukturoptimierung . . . . .	12
1.4 Zusammenfassung . . . . .	13
<b>2 Anregungseigenschaften</b>	<b>14</b>
2.1 Klassische Theorie elektromagnetischer Felder . . . . .	14
2.1.1 Mikroskopische Maxwell–Gleichungen . . . . .	14
2.1.2 Materialgleichungen . . . . .	15
2.1.3 Longitudinale und transversale Felder . . . . .	17
2.1.4 Elektronen–Energieverlust–Spektroskopie (EELS) . . . . .	18
2.1.5 Longitudinaler Response in Kristallen . . . . .	19
2.1.6 Makroskopischer Response in Kristallen . . . . .	20
2.2 Zeitabhängige Dichtefunktional–Theorie (TDDFT) . . . . .	22
2.2.1 Das zeitabhängige Vielteilchenproblem . . . . .	22
2.2.2 Grundlagen der TDDFT . . . . .	22
2.2.3 Lineare Dichte–Response–Theorie . . . . .	24
2.2.4 Zusammenfassung . . . . .	26
2.3 Das Homogene Elektronengas . . . . .	27

2.3.1	Plasmonen	27
2.3.2	Modellfunktionen	27
2.3.3	Eigenschaften von Plasmonen	29
2.3.4	Grenzen des Modells	31
2.4	Numerik	31
2.5	Zusammenfassung	32
<b>3</b>	<b>Grundzustandseigenschaften von Carbon Nanotubes</b>	<b>33</b>
3.1	Graphene	33
3.2	Carbon Nanotubes (CNTs)	37
3.2.1	Geometrie und Symmetrie	37
3.2.2	Bandstruktur von Graphene–Streifen	40
3.2.3	Bandstruktur von einwandigen CNTs (SWCNT)	42
3.2.4	Bandstruktur von doppelwandigen CNTs (DWCNT)	44
3.3	Zusammenfassung	46
<b>4</b>	<b>Elektronen–Energieverlust–Spektroskopie (EELS) für Carbon Nanotubes</b>	<b>47</b>
4.1	Plasmonen in CNTs	47
4.1.1	Absorption für vertikal ausgerichtete SWCNTs	48
4.1.2	EELS für SWCNTs	49
4.1.3	EELS für vertikal ausgerichtete SWCNTs	50
4.1.4	Modellsysteme	52
4.2	Plasmonen in Graphene	53
4.2.1	Von Graphit zu Graphene	53
4.2.2	Modellsysteme: Graphene–1L und Graphene–2L	58
4.2.3	Lineare Dispersion in Graphene	61
<b>5</b>	<b>Anisotropie der dielektrischen Funktion bei Bragg–Reflexen</b>	<b>65</b>
5.1	Einleitung	65
5.2	Numerische Untersuchungen	68
5.2.1	Vorbetrachtungen	68
5.2.2	Bragg–Reflexe	68
5.2.3	Richtungsabhängigkeit für $Q=(0,0,2)$	70
5.2.4	Lokalfeldeffekte im $(2 \times 2)$ –Modell für $Q=(0,0,2)$	71
5.2.5	Vorbereitung von Experimenten für $Q=(0,0,2)$	74
5.3	Zusammenfassung	76
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>77</b>
<b>A</b>	<b>Fourier–Transformation</b>	<b>79</b>
<b>B</b>	<b>Zur Algebra von Antwortfunktionen</b>	<b>81</b>
<b>C</b>	<b>Oberflächenplasmonen</b>	<b>82</b>

# Symbol– und Abkürzungsverzeichnis

$\chi$	Suszeptibilität
$\pi$	Polarisierbarkeit
$\varepsilon$	mikroskopische dielektrische Funktion
$\bar{\varepsilon}$	makroskopische, longitudinale dielektrische Funktion
$\mathbf{q}$	Impuls beliebiger Größe
$\mathbf{k}$	reduzierter Impuls innerhalb der ersten Brillouin–Zone
$\mathbf{Q}$	reziproker Gittervektor zum Impulsübertrag $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{Q}$
$\mathbf{G}$	beliebiger reziproker Gittervektor
(A)LDA	(Adiabatische) Lokale Dichteapproximation
bulk–SWCNT	wechselwirkende, einwandige CNTs
BZ	Brillouin–Zone
CNT	Kohlenstoff–Nanoröhrchen (Carbon Nanotubes)
DFT	Dichtefunktional–Theorie
DP	Programm „Dielectric Properties“
DWCNT	doppelwandiges Kohlenstoff–Nanoröhrchen
EELS	Elektronen–Energieverlust–Spektroskopie
Graphene–1L	isolierte Graphene–Schicht
Graphene–2L	isolierte Graphene–Doppelschicht
JDOS	kombinierte Zustandsdichte (joint density of states)
KS	Kohn–Sham
LFE	Lokalfeldeffekte
MWCNT	mehrwandiges Kohlenstoff–Nanoröhrchen
NLF	ohne Lokalfeldeffekte
RPA	Random–Phase–Approximation
SGL	Schrödingergleichung
SWCNT	einwandiges Kohlenstoff–Nanoröhrchen (single wall)
TDDFT	zeitabhängige Dichtefunktional–Theorie
VASP	Programm „Vienna Ab–Initio Simulation Package“
VASWCNT	isolierte, vertikal ausgerichtete, einwandige CNTs

# Einführung

Kohlenstoff zeigt eine einzigartige Vielfalt an Bindungsmöglichkeiten und tritt daher in verschiedensten Modifikationen auf. Je nach Hybridisierung der Atomorbitale sind z. B. Bindungswinkel von  $180^\circ$  (Kohlenwasserstoffe),  $120^\circ$  (Graphit) und  $109^\circ$  (Diamant) möglich. Kohlenstoff besitzt in der Form von Kohlenwasserstoffen eine zentrale Bedeutung für organische Verbindungen auf der Erde.

Aber selbst reiner Kohlenstoff überrascht mit seinen ausgefallenen Strukturen. Seit langem kennt man Graphit und Diamant als einen der weichsten bzw. härtesten Festkörper, obwohl sie aus den gleichen Atomen aufgebaut sind. In den letzten Jahrzehnten wurden nun weitere, erstaunliche Modifikationen des Kohlenstoffs bekannt:

So entdeckten H. W. Kroto, R. E. Smalley und R. F. Curl im Jahre 1985 die *Fullerenmoleküle*, d. h. Hohlkugeln aus Kohlenstoff, die ähnlich einem Fußball aus Sechs- und Fünfecken aufgebaut sind [1]. Im Jahre 1996 wurden sie dafür mit dem Chemie-Nobelpreis ausgezeichnet.

Sechs Jahre später, 1991, fand S. Iijima lange röhrenförmige Moleküle, die sogenannten *Kohlenstoff-Nanoröhrchen* [2]. Sie zeigen außergewöhnliche Eigenschaften und versprechen Anwendungen auf verschiedensten Gebieten der Technik.

Ihre hohe chemische und mechanische Stabilität, die Stahl um ein Vielfaches übertrifft, erlaubt z. B. die Herstellung sehr robuster Filme und Textilien sowie die Verstärkung von Materialien. Gleichzeitig zeichnen sich Kohlenstoff-Nanoröhrchen durch eine überlegende elektrische und thermische Leitfähigkeit aus und sie vertragen 1000-mal höhere Stromdichten als Kupfer.

Für die nächsten Jahre ist daher ihre Anwendung als stabile, transparente, leitende Filme in LCD-Bildschirmen und Touchpads sowie als Elektronenquellen in Feldemitter-Displays abzusehen. In Zukunft könnten sie als Verbindungsdrähte, aber auch als Dioden oder Transistoren Einzug in die Mikroelektronik halten. Problematisch ist allerdings die kontrollierte Herstellung von Nanoröhrchen mit gewünschten Eigenschaften sowie ihre Kontaktierung und Positionierung in Mikroschaltkreisen.

Seit 2004 zieht eine weitere, eigentlich schon bekannte Kohlenstoff-Struktur eine ungeheure Aufmerksamkeit auf sich. Novoselov *et al.* [3] gelang es, die über van-der-Waals-Kräfte nur schwach gebundenen Schichten von Graphit mechanisch zu trennen und so eine einzelne, isolierte Graphit-Schicht herzustellen: das *Graphene* (lies: Graphen). Bis dahin wurde vermutet, dass die freistehende Schicht nicht stabil ist.

Noch mehr überrascht diese quasi-zweidimensionale Struktur mit ihren elektronischen Eigenschaften. Obwohl sich die Elektronen in Kohlenstoff-Atomen nicht-relativistisch

bewegen und durch die Schrödinger-Gleichung beschrieben werden können, führt die hexagonale Geometrie in Graphene zu Quasiteilchen, die sich bei kleinen Energien wie masselose, relativistische Teilchen verhalten. Diese *Dirac-Fermionen* besitzen wie Photonen eine lineare Energie-Impuls-Dispersion und tragen einen Pseudo-Spin, der mit den beiden Untergittern des Graphene verbunden ist. Ihre Dynamik wird durch eine effektive Dirac-Gleichung bestimmt.

Diese erstaunliche Analogie zwischen Elementarteilchen- und Festkörperphysik macht Graphene zum idealen System, um durch Messungen der elektronischen Eigenschaften quantenelektrodynamische Effekte und Vorhersagen zu überprüfen. Zwei solcher bereits beobachteten Effekte, sind z. B. ein neuartiger (halbzahliger) Quanten-Hall-Effekt sowie die endliche Leitfähigkeit bei verschwindender Ladungsträgerkonzentration [4].

Ebenso wichtig ist die *Analogie zwischen Kohlenstoff-Nanoröhrchen und Graphene* bzw. Graphene-Streifen. Beide stimmen in vielen wesentlichen Eigenschaften, wie z. B. der ballistischen Leitfähigkeit überein und versprechen daher vergleichbare Anwendungen. Im Moment erhofft man sich die größten Fortschritte im Bereich der Mikroelektronik und betrachtet insbesondere Graphene als möglichen Nachfolger der etablierten Silizium-Technologie. Tatsächlich wurde bereits ein Graphene-Feldeffekt-Transistor realisiert [3]. Der große Vorteil gegenüber den Nanoröhrchen ist dabei, dass die konventionellen, gut beherrschten Methoden der Lithographie vermutlich weiterhin angewendet werden können. Die Vielfalt der Variationsmöglichkeiten mittels Nanostrukturierung, Dotierung und Änderung der Schichtanzahl mit der entsprechenden Nanotechnologie erlaubt ein optimales Design für viele zukünftige Anwendungen [5]. Grundlage dafür ist aber zuallererst ein detailliertes Verständnis der elektronischen Eigenschaften. Wie aber lassen sich die Eigenschaften dieser winzigen Nanoobjekte bestimmen?

Aus *experimenteller* Sicht ist die Spektroskopie die Methode der Festkörperphysik zur Untersuchung von mikroskopischen Systemen und Nanostrukturen. Mit Hilfe von Licht oder durch Elektronenbeschuss können elementare Anregungen dieser Systeme als Reaktion auf eine äußere Störung untersucht und damit Rückschlüsse auf die elektronische Struktur gezogen werden. So kann z. B. die Dichte-Korrelationsfunktion eines Systems mit Hilfe der inelastischen Elektronenstreuung (EELS) direkt bestimmt werden. Dazu wird der Energie- und Impulsverlust eines schnellen Elektrons auf dem Weg durch die Probe gemessen.

Aus *theoretischer* Sicht sind im Rahmen der Quantenmechanik alle Eigenschaften des Systems im Prinzip durch die Schrödinger-Gleichung festgelegt. Eine exakte Lösung ist aber bereits für drei Teilchen unmöglich und insbesondere für Vielteilchensysteme werden physikalisch sinnvolle Näherungen notwendig. Um Effekte auf höheren als der atomaren Ebene zu beschreiben, ist man daher oft auf effektive Modelle mit materialabhängigen Parametern angewiesen. Ein Beispiel dafür sind Plasmonen, d. h. kollektive Elektronenschwingungen mit einer bestimmten Frequenz und Lebensdauer. Sie spiegeln in vielen Systemen die effektive Wirkung der wechselwirkenden Elektronen sehr gut wider, die Parameter müssen für ein konkretes Material aber z. B. durch EELS-Experimente bestimmt werden.

Mit den Möglichkeiten der heutigen Rechentechnik eröffnet sich zusätzlich der Weg der *numerischen Simulation*, der eine Art Zwischenstellung einnimmt. Einerseits können Simulationen anstelle eines Experimentes durchgeführt werden, etwa wenn sie sonst zu teuer oder zu aufwendig wären. Sie liefern dabei Ergebnisse für eine spezielle und genau definierte Situation. Andererseits basieren sie aber doch auf den fundamentalen Gleichungen aus der Theorie und es läßt sich insbesondere der Einfluss einzelner Effekte detailliert studieren. So kann z. B. das Energieverlust-Spektrum einer idealen Graphene-Doppelschicht für verschiedene Ebenenabstände  $d$  simuliert werden, um den Einfluss der Ebenenwechselwirkung zu untersuchen.

Mit Hilfe der Dichtefunktional-Theorie (DFT) von Kohn [6] ist es möglich geworden, die geometrische und elektronische Struktur von Systemen mit Tausenden von Elektronen mit Hilfe numerischer Simulationen *parameterfrei* zu berechnen. Diese sogenannten *ab-initio* Rechnungen erlauben einen direkten Vergleich zwischen Theorie und Experiment und tragen erheblich zur Interpretation der Messungen bei. Sie liefern aber ebenso Anstöße für neue Experimente und Ideen für verbesserte Modelle in der Theorie.

Für die Simulationen werden natürlich ebenfalls Näherungen notwendig. Ihre Grenzen sind aber gut bekannt und die Resultate für eine große Klasse von Systemen zuverlässig.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit sollen nun mit Hilfe von *ab-initio* Rechnungen Grundzustands- und Anregungseigenschaften von graphitartigen Systemen untersucht und mit Experimenten zur Elektronenverlust-Spektroskopie verglichen werden.

Diese Arbeit gliedert sich dabei in drei Teile:

(1) In den ersten beiden Kapiteln werden die theoretischen Grundlagen zu den Rechnungen skizziert. Nach einer Einführung in die Problematik von Vielteilchensystemen, wird die Dichtefunktional-Theorie in Kapitel 1 eingeführt. Sie ist für die numerische Berechnung des Grundzustandes von fundamentaler Bedeutung.

Anschließend werden in Kapitel 2 Anregungen des Systems im Rahmen der linearen Dichteresponse-Theorie betrachtet. Dabei wird vordergründig auf die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie eingegangen.

(2) Im Mittelpunkt der folgenden beiden Kapitel steht die Analogie zwischen Graphene und Kohlenstoff-Nanoröhrchen. Mit Hilfe von *ab-initio* Rechnungen soll untersucht werden, wann diese Analogie gültig ist und inwieweit die Wandkrümmung oder die Wechselwirkung zwischen benachbarten Nanoröhrchen eine Rolle spielt.

Dazu werden in Kapitel 3 die Bandstrukturen von Graphene und einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhrchen im Rahmen von DFT-Grundzustandsrechnungen bestimmt und ausführlich diskutiert. Das Kapitel 4 widmet sich dann der Berechnung von Energieverlust-Spektren für Graphene. Dadurch wird es erstmals möglich, aktuelle Experimente an isolierten und gebündelten Nanoröhrchen detailliert zu interpretieren.

(3) In Kapitel 5 wird erstmalig ein Effekt studiert, der in den hier vorgestellten Untersuchungen zur Plasmonendispersion in Graphit aufgefallen ist. Die durchgeführten *ab-initio* Rechnungen zeigen, dass die dielektrische Funktion von Graphit nicht nur im optischen Grenzfalle, sondern auch in der Nähe von Bragg-Reflexen anisotrop ist. Dieser Effekt wird ausführlich untersucht und ein erstes Modell zur Beschreibung vorgestellt.



# 1 Grundzustandseigenschaften

## 1.1 Das Vielteilchenproblem

Der Festkörper wird mikroskopisch als Vielteilchensystem miteinander wechselwirkender Elektronen und Gitterionen verstanden. Die Dynamik dieser Teilchen wird durch die Schrödingergleichung (SGL) für die Gesamt-Wellenfunktion  $|\Psi\rangle$  beschrieben [7]:

$$H_{\text{ges}} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle, \quad H_{\text{ges}} = H_e(\{\mathbf{r}_i\}) + H_K(\{\mathbf{R}_\alpha\}) + V_{eK}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}), \quad (1.1)$$

wobei man zweckmäßiger Weise den zugehörigen Hamilton-Operator  $H_{\text{ges}}$  nach dem Teilsystem der Elektronen an den Orten  $\mathbf{r}_i$  und dem der Kerne bei  $\mathbf{R}_\alpha$  unterteilt. Der Beitrag  $V_{eK}$  beschreibt die Wechselwirkung beider Systeme. Die direkte Behandlung dieser Gleichung für die unzähligen Elektronen im Festkörper ist unmöglich, da schon das Drei-Körper-Problem nicht mehr exakt gelöst werden kann. Die Vielteilchentheorie versucht, physikalisch sinnvolle Vereinfachungen und alternative Lösungskonzepte zu finden.

Die erste Approximation besteht in der Trennung der beiden Teilsysteme im Rahmen der *adiabatischen Born-Oppenheimer-Approximation*. Dabei wird das elektronische Teilproblem für fixierte Kernpositionen  $\mathbf{R}_\alpha$  betrachtet, die nun als Parameter aufgefasst werden. Man vernachlässigt damit den Einfluss der Kernbewegung (also von Phononen) auf das Elektronensystem. Anschaulich kann diese in der Praxis sehr gute Näherung durch die deutlich größere Masse und damit langsamere Bewegung der Kerne gerechtfertigt werden. Eine rigorose Begründung im Rahmen der Quantenmechanik ist aber nicht trivial [8].

Zusätzlich nimmt man die Bewegung der Elektronen als *nicht-relativistisch* an und vernachlässigt sowohl *Spineffekte* als auch *transversale Wechselwirkungen* zwischen den Elektronen, wie z. B. durch die Bewegung der Elektronen induzierte (Magnet-)Felder.

Der Hamiltonian des elektronischen Problems setzt sich damit aus der kinetischen und potentiellen Energie der  $N_e$  Elektronen im statischen Kernpotential  $V_{\{\mathbf{R}_\alpha\}}$  sowie der (longitudinalen) Coulomb-Wechselwirkung  $u$  zwischen je zwei Elektronen zusammen:

$$H = T + V_{\{\mathbf{R}_\alpha\}} + U = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{i=1}^{N_e} v(\mathbf{r}_i; \{\mathbf{R}_\alpha\}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{i \neq j} u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), \quad (1.2)$$
$$v(\mathbf{r}_i; \{\mathbf{R}_\alpha\}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^{N_K} \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|}, \quad u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}.$$

Im Rahmen der Quantenmechanik sind dabei die Orte  $\mathbf{r}_i$  und Impulse  $\mathbf{p}_i$  als Operatoren auf dem Ein-Teilchen-Hilbertraum  $\mathcal{H}_1^{(i)}$  der möglichen Zustände des  $i$ -ten Elektrons aufzufassen. Durch diesen mathematischen Formalismus wird die für die Quantenmechanik fundamentale Heisenbergsche Unschärferelation sichergestellt.

Der gesamte Hamiltonoperator  $H$  aus Gl. (1.2) wirkt dann auf dem  $N$ -Teilchen-Hilbertraum  $\mathcal{H}_N = \mathcal{H}_1^{(1)} \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}_1^{(N)}$ . Eine Basis für diesen Raum kann man aus jeder vollständigen Basis  $|\varphi_{\alpha_i}^{(i)}\rangle$  des 1-Teilchen-Hilbertraums  $\mathcal{H}_1^{(i)}$  wie folgt konstruieren:

$$|\varphi_{\alpha_1} \varphi_{\alpha_2} \cdots \varphi_{\alpha_N}\rangle = |\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle \cdot |\varphi_{\alpha_2}^{(2)}\rangle \cdots |\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle, \quad (1.3)$$

wobei die Reihenfolge in dieser Notation zu beachten ist. Jeder Viel-Teilchen-Zustand  $|\Psi\rangle$  lässt sich also nach Produkten von Ein-Teilchen-Zuständen entwickeln.

### 1.1.1 Identische Teilchen

Eine wichtige Konsequenz der Unschärferelation ist die Ununterscheidbarkeit identischer Teilchen: In der klassischen Mechanik können Teilchen, die in ihren physikalischen Eigenschaften übereinstimmen immer noch über ihre exakte Bahnkurve im Raum unterschieden werden. Das Unschärfeprinzip hebt dagegen den Begriff der Bahnkurve eines quantenmechanischen Teilchens auf und macht damit eine Unterscheidung z. B. von zwei Elektronen (mit gleichem Spin) im Festkörper unmöglich.

Eine Vertauschung der Teilchenindizes muss folglich alle *physikalischen* Eigenschaften unverändert lassen. Für ein System aus Fermionen (wie z. B. Elektronen) ist deswegen jede Gesamtwellenfunktion  $|\Psi\rangle$  *antisymmetrisch* bezüglich der Vertauschung zweier Teilchen:  $P_{i \leftrightarrow j}|\Psi\rangle = -|\Psi\rangle$ . Diese Zustände bilden ebenfalls einen Hilbertraum, nämlich den Hilbertraum der antisymmetrisierten Wellenfunktionen  $\mathcal{H}_N^{(-)}$  [7].

Bildet man im Unterschied zu Gl. (1.3) die Summe über alle Permutationen  $\mathcal{P}$

$$|\varphi_{\alpha_1} \varphi_{\alpha_2} \cdots \varphi_{\alpha_N}\rangle^{(-)} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} (-1)^{|\mathcal{P}|} |\varphi_{\mathcal{P}(\alpha_1)}^{(1)}\rangle \cdot |\varphi_{\mathcal{P}(\alpha_2)}^{(2)}\rangle \cdots |\varphi_{\mathcal{P}(\alpha_N)}^{(N)}\rangle, \quad (1.4)$$

so besitzen die Zustände die gewünschte Antisymmetrie und bilden eine Basis in  $\mathcal{H}_N^{(-)}$ . Diese Gleichung entspricht gerade der *Slater-Determinante*. Eine Auswertung der Permutationen z. B. in Matrixelementen ist allerdings sehr unhandlich.

Die beschriebene Symmetrie darf für Systeme ununterscheidbarer Fermionen trotzdem nicht vernachlässigt werden! So ist z. B. das wichtige *Pauli-Prinzip* eine direkte Folge: Es kann nämlich keiner der Ein-Teilchen-Zustände mehr als einmal in  $|\Psi\rangle$  auftreten, sonst müsste die Wellenfunktion identisch verschwinden.

### 1.1.2 Die zweite Quantisierung

Eine wesentliche Vereinfachung bietet der Formalismus der 2. Quantisierung. Dazu geht man zunächst zum Fock-Raum über, der alle  $\mathcal{H}_N^{(-)}$  für beliebige Teilchenzahlen  $N$  umfasst. Für eine gewählte Ein-Teilchen-Basis  $|\varphi_{\alpha}\rangle$  kann der *Erzeugungsoperator*  $a_{\alpha}^{+}$  definiert werden, der jedem antisymmetrisierten Zustand ein Teilchen im Zustand  $|\varphi_{\alpha}\rangle$  hinzufügt:

$$a_{\beta}^{+} : \mathcal{H}_N^{(-)} \rightarrow \mathcal{H}_{N+1}^{(-)}, \quad a_{\beta}^{+} |\varphi_{\alpha_1} \cdots \varphi_{\alpha_N}\rangle^{(-)} = |\varphi_{\beta} \varphi_{\alpha_1} \cdots \varphi_{\alpha_N}\rangle^{(-)} \quad (1.5)$$

$$\text{und iterativ: } |\varphi_{\alpha_1} \cdots \varphi_{\alpha_N}\rangle^{(-)} = a_{\alpha_1}^{+} a_{\alpha_2}^{+} \cdots a_{\alpha_N}^{+} |0\rangle. \quad (1.6)$$

Die Basis des antisymmetrisierten Hilbertraums  $\mathcal{H}_N^{(-)}$  nach Gl. (1.4) lässt sich also iterativ aus dem Vakuum-Zustand  $|0\rangle$  erzeugen. Der zum Erzeuger  $a_\alpha^+$  adjungierte Operator  $a_\alpha$  vernichtet dagegen ein Teilchen im Zustand  $|\varphi_\alpha\rangle$  und es gilt insbesondere:  $a_\alpha|0\rangle = 0$ . Die Symmetrieeigenschaften der Fermionen manifestieren sich in diesem Formalismus in den folgenden einfachen Anti-Kommutatorregeln für die Vernichter und Erzeuger:

$$[a_\alpha, a_\beta^+]_+ = \delta_{\alpha\beta} \quad \text{und} \quad [a_\alpha, a_\beta]_+ = [a_\alpha^+, a_\beta^+]_+ = 0 \quad (1.7)$$

Zur Darstellung von Observablen  $A$  mit Hilfe der Konstruktionsoperatoren findet man für Ein-Teilchen-Operatoren  $A_1$  bzw. Zwei-Teilchen-Operatoren  $A_2$  [7]:

$$A_1 = \sum_{i=1}^N A_1^{(i)} = \sum_{\alpha, \beta} \langle \varphi_\alpha | A_1^{(1)} | \varphi_\beta \rangle a_\alpha^+ a_\beta \quad (1.8)$$

$$A_2 = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{i \neq j} A_2^{(i,j)} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, \alpha', \beta'} \langle \varphi_\alpha \varphi_\beta | A_2^{(1,2)} | \varphi_{\alpha'} \varphi_{\beta'} \rangle a_\alpha^+ a_\beta^+ a_{\beta'} a_{\alpha'} \quad (1.9)$$

Die Matricelemente werden mit unsymmetrisierten Zuständen (1.3) gebildet. Es können nun in allen Ausdrücken die symmetrisierten Wellenfunktionen durch Erzeuger und Vernichter zum Vakuumzustand  $|0\rangle$  ersetzt werden. Die Antisymmetrie ist an Stelle der komplizierten Permutationen durch die Anti-Kommutatoren in Gl. (1.7) berücksichtigt. Analoge Gleichungen mit etwas anderen Normierungsfaktoren gelten auch, wenn das Spektrum zur Ein-Teilchen-Basis kontinuierlich ist. Ein wichtiges Beispiel ist die Wahl der Eigenzustände des Ortsoperators  $\mathbf{r}$  als Ein-Teilchen-Basis  $|\varphi_{\mathbf{r}}^{(i)}\rangle$ . Die zugehörigen Erzeuger  $\psi^+(\mathbf{r})$  und Vernichter  $\psi(\mathbf{r})$  werden als *Feldoperatoren* bezeichnet. Der Hamilton-Operator des Vielteilchensystems lautet folglich in der 2. Quantisierung:

$$H = \int d\mathbf{r} \psi^+(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi^+(\mathbf{r}) \psi^+(\mathbf{r}') u(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}), \quad (1.10)$$

wobei  $h(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m} + v(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}\})$ .

### 1.1.3 Variationsprinzip für Wellenfunktionen

Man ist zunächst an der Gesamtenergie  $E$  des elektronischen Teilproblems im Grundzustand  $|N\rangle$  interessiert:  $E(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = \langle N | H | N \rangle$ . Zusammen mit der elektrostatischen Abstoßung der Kerne  $E_K(\{\mathbf{R}_\alpha\})$  können z.B. Aussagen über die Stabilität bestimmter Strukturen getroffen und so die Kernpositionen  $\{\mathbf{R}_\alpha\}$  optimiert werden.

Eine direkte Lösung der Schrödingergleichung ist jedoch aussichtslos. Das *Rayleigh-Ritzsche Prinzip* erlaubt aber eine Bestimmung der Gesamtenergie durch Minimierung des Funktionals  $E[\tilde{\Psi}] = \langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle \geq E_0$  im Raum der  $N$ -Teilchen-Testwellenfunktionen  $|\tilde{\Psi}\rangle$ . Die Hartree-Fock-Methode beschränkt sich dabei auf Slater-Determinanten aus Gl. (1.4) als Testfunktionen, während die Methode der Konfigurationswechselwirkung auch Linearkombinationen zulässt. Betrachtet man die so gefundene (energie)optimierte

Wellenfunktion  $|\Psi_0\rangle$  als Approximation des Grundzustandes  $|N\rangle$ , so können auch weitere Erwartungswerte angegeben werden. Die Minimumsuche in den hochdimensionalen Parameterräumen ist allerdings nur für sehr kleine Systeme (z. B. Moleküle) möglich.

### 1.1.4 Integrierte Variablen

Einen völlig anderen Zugang liefert die Beobachtung, dass man bei weitem nicht die gesamte Information benötigt, die von der Wellenfunktion  $|N\rangle$  getragen wird. Für die Grundzustandsenergie  $E_0$  reicht z. B. bereits die Kenntnis der (spingemittelten) Dichtematrizen, die nur von zwei bzw. vier (statt  $N$ ) Koordinaten abhängen, aus [9]:

$$E_0 = \langle N | H | N \rangle = \int d\mathbf{r} h(\mathbf{r}') \varrho_1(\mathbf{r}\mathbf{r}')|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' u(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varrho_2(\mathbf{r}\mathbf{r}', \mathbf{r}'\mathbf{r}) \quad (1.11)$$

$$\varrho_1(\mathbf{r}\mathbf{r}') = \langle N | \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}') | N \rangle, \quad \text{Ein-Teilchen-Dichtematrix}$$

$$\varrho_2(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_1\mathbf{r}'_2) = \langle N | \psi^\dagger(\mathbf{r}_1) \psi^\dagger(\mathbf{r}_2) \psi(\mathbf{r}'_1) \psi(\mathbf{r}'_2) | N \rangle, \quad \text{Zwei-Teilchen-Dichtematrix}$$

Dies ist möglich, da prinzipiell nur Paarwechselwirkungen in den Gleichungen auftreten. Einerseits ist damit verständlich, warum auch grobe Näherungen der Wellenfunktionen gute Resultate für die physikalischen Größen liefern können, denn es gehen in Wirklichkeit nur integrierte Größen ein. Zum anderen stellt sich die Frage, ob der gesamte Formalismus nicht von der Wellenfunktion auf eine möglichst einfache integrierte Variable umgeschrieben werden kann.

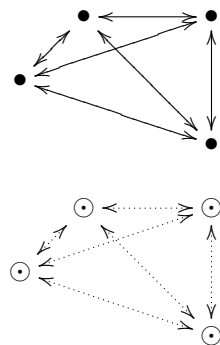
In der Tat kann man im Prinzip alle Informationen aus der *Ein-Teilchen-Green-Funktion*  $G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = -\frac{i}{\hbar} \langle N | T \psi(\mathbf{r}t) \psi^\dagger(\mathbf{r}'t') | N \rangle$  allein gewinnen. Vielleicht noch erstaunlicher ist, dass schon die *Elektronendichte*  $n(\mathbf{r})$  ausreicht, um das gesamte System eindeutig zu bestimmen. Dies ist die Grundlage der Dichtefunktional-Theorie (siehe Abschnitt 1.2). Die resultierenden Bewegungsgleichungen sind ebenso wenig exakt lösbar, allerdings lassen sich an den anschaulicheren Variablen leichter physikalisch sinnvolle Näherungen durchführen und die numerische Handhabung der jetzt niedrigdimensionalen Parameter-räume ist wesentlich effizienter.

### 1.1.5 Quasiteilchen

Es ist auch möglich, das elektronische Problem störungstheoretisch zu behandeln. Ausgangspunkt dafür ist, dass sich die Eigenfunktionen des Viel-Teilchen-Hamiltonians aus Gl. (1.2) für nicht-wechselwirkende Teilchen ( $U \equiv 0$ ) wie in Gl. (1.3) als Produkt von Ein-Teilchen-Wellenfunktionen  $|\varphi_\lambda\rangle$  schreiben lassen. Damit reduziert sich das ursprüngliche  $N$ -Teilchen-Problem zu einem effektiven Ein-Teilchen-Problem  $v(\mathbf{r}; \{\mathbf{R}_\alpha\})$ :

$$\left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v \right) |\varphi_\lambda\rangle = \epsilon_\lambda |\varphi_\lambda\rangle, \quad (1.12)$$

das für beliebige Potentiale  $v$  effizient numerisch gelöst werden kann. Die komplizierte Zwei-Teilchen-Wechselwirkung soll dann störungstheoretisch berücksichtigt werden.



Nun ist die reine Coulomb–Wechselwirkung  $U$  selbst viel zu stark, um wirklich als Störung behandelt zu werden. Dafür wird ein Elektron ( $\bullet$ ) z. B. in einem Metall durch die Coulomb–Abstoßung in seiner Umgebung eine effektive positive Ladung induzieren, die sich mitbewegt und gleichzeitig die Coulomb–Wechselwirkung des Elektrons *abschirmt*. Es ist daher sinnvoll, die Kombination von Elektron und induziertem Coulomb–Loch als eigenständige *Quasiteilchen* ( $\odot$ ) anzusehen, die nur schwach miteinander wechselwirken. Im Sinne dieser anschaulichen Beschreibung wird ein Ein–Teilchen–Potential  $\mathcal{V}_i$  im Hamiltonian  $H = H_1 + H_2 = (T + V + \mathcal{V}_{\text{ind}}) + (U - \mathcal{V}_{\text{ind}})$  der Gl. (1.2) so eingeführt, dass der zweite Term möglichst klein wird. Üblicherweise hängt das Potential  $\mathcal{V}_{\text{ind}}$  selbst von den Ein–Teilchen–Wellenfunktionen  $|\varphi_\lambda\rangle$  ab, wodurch das ungestörte Eigenwertproblem zu  $H_1$  selbstkonsistent gelöst werden muss (z. B. durch Iteration). Ein einfaches Beispiel ist das *Hartree–Potential*, das dem klassischen Coulomb–Potential eines Elektrons im (Gesamt)Feld aller Elektronen entspricht

$$V_{\text{H}} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} v_{\text{H}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}), \quad v_{\text{H}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1.13)$$

und selbst von der Elektronendichte  $n$  abhängt. Man ersetzt damit die Paarwechselwirkung  $U$  durch eine mittlere effektive Ein–Teilchen–Wechselwirkung in  $H_1$ . Die Vernachlässigung der restlichen Paarwechselwirkung ( $U - \mathcal{V}_{\text{ind}}$ ) führt in diesem Fall auf die bekannten Hartree–Gleichungen in der Form von Gl. (1.12) mit  $v = v_{\text{H}}$  und  $n(\mathbf{r}) = \sum_\lambda \varphi_\lambda^*(\mathbf{r}) \varphi_\lambda(\mathbf{r})$ .

Auch die *Hartree–Fock–Methode* kann in dieser Weise formuliert werden, indem das Hartree–Potential um einen nichtlokalen Austauschterm  $V_{\text{X}}$  ergänzt wird, der der Ununterscheidbarkeit der Fermionen Rechnung trägt.

## 1.2 Dichtefunktional–Theorie (DFT)

Die Dichtefunktional–Theorie greift die beiden zuletzt genannten Konzepte wieder auf: Sowohl mit dem ersten *Hohenberg–Kohn–Theorem*, das die Dichte als Grundvariable einführt, als auch bei der Abbildung des wechselwirkenden Systems auf ein System fiktiver, nicht–wechselwirkender *Kohn–Sham–Teilchen*.

Das Ziel ist, Grundzustandseigenschaften wie die Gesamtenergie  $E_0$  und die Elektronendichte  $n_0$  zu bestimmen. Im Rahmen der DFT ist dies sogar für Systeme mit einigen tausend Elektronen möglich—im Gegensatz zu Methoden, die auf der Optimierung von Wellenfunktionen basieren. Neben des Nobelpreisvortrages von W. Kohn [6] bietet die Darstellung von Dreizler und Gross [10] oder Capelle [11] eine ausführlichere Einleitung. Zunächst soll noch einmal kurz die Ausgangssituation erläutert werden. Nach der Trennung der Bewegung von Elektronen und Kernen im Rahmen der Born–Oppenheimer–Näherung besteht der Hamiltonian des Elektronen–Systems nach Gl. (1.2) aus drei Anteilen: (a) der kinetischen Energie  $T$ , (b) der Paarwechselwirkung  $U$ , die festgelegt ist (z. B. als Coulomb–Wechselwirkung) und den kompliziertesten Teil des Hamiltonians ausmacht, sowie (c) dem gegebenen Potential  $V$  der Kerne, dass allgemeiner als externes Ein–Teilchen–Potential aufgefasst werden soll.

Da  $T$  und  $U$  für alle Systeme gleich sind, genügt bereits die Kenntnis des externen Potentials  $V$ , um den Hamiltonian  $H$  und damit alle Eigenschaften des Viel-Teilchen-Systems (wie z.B. Grundzustand  $|N\rangle$  und dessen Dichte  $n$ ) eindeutig festzulegen. Es wird daher die Beziehung zwischen der Menge aller möglichen externen Potentiale  $v(\mathbf{r})$  und der Menge der physikalischen Grundzustandsdichten  $n(\mathbf{r})$  zu untersuchen sein.

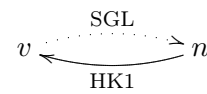
### 1.2.1 Die Grundzustandsdichte als Variable

**Satz 1.1** (Hohenberg und Kohn I, 1964, [12]).

*Die Grundzustandsdichte  $n(\mathbf{r})$  eines Systems von wechselwirkenden Elektronen im externen Potential  $v(\mathbf{r})$  bestimmt dieses Potential und damit das gesamte System eindeutig.*

Beschränkt man sich auf *nicht-entartete* Systeme, dann sind mit dem Grundzustand  $|N\rangle$  auch alle Erwartungswerte von Observablen Funktionale der Dichte:  $O[n] = \langle N, [n] | O | N, [n] \rangle$ . Das Theorem sagt allerdings nichts über die explizite Form dieser Funktionale aus.

Der kurze (indirekte) Beweis mit Diskussion findet sich u. a. bei Dreizler und Gross [10].



### 1.2.2 Variationsprinzip für die Dichte

In Abschnitt 1.1.3 wurde durch die Minimierung des Energiefunktionals  $E[\tilde{\Psi}]$  die Grundzustandsenergie  $E_0$ , aber auch eine Schätzung für die Wellenfunktion  $|N\rangle$  gewonnen, ohne die Schrödingergleichung selbst lösen zu müssen. Das Gleiche ist für die Dichte möglich. Nach dem vorhergehenden Satz 1.1 ist jeder Dichte  $\tilde{n}$  eine Wellenfunktion  $|N, [\tilde{n}]\rangle$  zugeordnet. Für ein fest gewähltes externes Potential  $v_0$  mit zugehörigem Hamiltonian  $H_{v_0}$  ist daher der Erwartungswert  $E_{v_0}[\tilde{n}] = \langle N, [\tilde{n}] | H_{v_0} | N, [\tilde{n}] \rangle$  ein Funktional der Dichte und das Ritzsche Prinzip liefert sofort den folgenden wichtigen

**Satz 1.2** (Hohenberg und Kohn II, 1964, [12]).

*Das Energiefunktional  $E_{v_0}[\tilde{n}]$  zum externen Potential  $v_0$  nimmt sein Minimum für die durch dieses Potential bestimmte Grundzustandsdichte  $n_0$  an:  $E_{v_0}[\tilde{n}] \geq E_{v_0}[n_0]$ .*

Ist das Energiefunktional bekannt, kann so die Grundzustandsdichte  $n_0$  bestimmt werden. Das Minimum muss dabei statt im  $3N$ -dimensionalen Raum der Testwellenfunktionen  $|\tilde{\Psi}\rangle$  nur im 3-dimensionalen Raum der Testdichten  $\tilde{n}$  gesucht werden!

*Bemerkungen.*

- Das Potential ist in Satz 1.1 genau genommen nur bis auf eine Konstante bestimmt, die allen Dichten gemein ist.
- Die Beschränkung auf *nicht-entartete* Grundzustände kann aufgehoben werden, indem man Familien von entarteten Dichten  $\{n\}$  und Wellenfunktionen  $\{\Psi\}$  betrachtet. Allerdings ist dann  $|N\rangle$  selbst und der Erwartungswert einer gegebenen Observablen  $O$  nicht mehr zwangsläufig ein Funktional der Dichte  $n$ .

- Bisher ist das Energiefunktional nur für Dichten  $n$  definiert, die auch Grundzustandsdichten zu einem externen Potential  $v$ , d. h.  $v$ -darstellbar sind. Obwohl das für alle physikalischen Dichten (als Lösung der SGL) gilt, ist dies nicht für beliebige positiven Dichten  $n$  gesichert. Man müsste daher entweder eine entsprechende Nebenbedingung stellen oder es gelänge, ein Minimierungsprinzip unabhängig von der  $v$ -Darstellbarkeit zu finden.

Mit dem Energiefunktional von Levi und Lieb (1982) werden diese Probleme behoben:

$$E_{v_0}^{LL}[n] \equiv F^{LL}[n] + \int d\mathbf{r} v_0(r) n(r), \quad F^{LL}[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle. \quad (1.14)$$

Die Minimierung erfolgt über alle antisymmetrischen  $N$ -Teilchen-Testwellenfunktionen  $|\Psi\rangle$ , die auf die Dichte  $n$  führen. Wegen des Ritzschen Prinzips gilt Satz 1.2 auch für das allgemeinere Funktional, welches für  $v$ -darstellbare Dichten und nicht-entartete Grundzustände außerdem mit der früheren Definition übereinstimmt. Das *universale* Funktional  $F^{LL}$  ist zudem unabhängig von  $v_0$  und damit vom betrachteten System!

Da in die Definition des Energiefunktional die Wellenfunktionen selbst eingehen, liegt der Fortschritt zunächst nur in der *formal exakten* Umschreibung auf die Dichte. Für das universelle Funktional  $F$  muss noch eine sinnvolle Näherung gefunden werden, die ohne die Wellenfunktionen auskommt.

### 1.2.3 Das Energiefunktional

Eine sehr grobe Abschätzung wurde bereits 1927 von Thomas und Fermi vorgeschlagen. Die Paarwechselwirkung  $U$  wird dabei durch den Hartree-Term  $V_H$  aus Gl. (1.13) ersetzt. Zur Approximation der kinetischen Energie  $T$  wird das System dagegen lokal, also in einem kleinen Volumen am Ort  $\mathbf{r}$ , als homogenes Gas unabhängiger Elektronen der Dichte  $n(\mathbf{r})$  aufgefasst. Für ein solches System lässt sich die kinetische Energie als explizites Funktional des Fermi-Wellenvektors  $k_F^3 = 3\pi^2 n$  und damit der Dichte  $n$  angeben:

$$U_{\text{TF}} = V_H = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad T_{\text{TF}} = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \frac{3}{5} k_F^2(n(\mathbf{r})). \quad (1.15)$$

Das Energieminimum lässt sich analytisch durch Nullsetzen der Funktionalableitung nach der Dichte bestimmen. Allerdings ist diese Näherung nicht in der Lage, z. B. die Schalenstruktur der Atome oder chemische Bindungen korrekt zu beschreiben.

Die nur ein Jahr später von Hartree vorgeschlagene effektive Ein-Teilchen-SGL (siehe Abschnitt 1.1.5) liefert dagegen wesentlich bessere Resultate für den Grundzustand, obwohl beide Abschätzungen nur die statische Wechselwirkung  $V_H$  zwischen den Elektronen berücksichtigen, Austausch und Korrelation aber völlig vernachlässigen. Der Unterschied liegt in der Beschreibung der kinetischen Energie—an Stelle einer lokalen Dichteapproximation für  $T$  wird sie in den Hartree-Gleichungen näherungsweise als die kinetische Energie nicht-wechselwirkender Teilchen der Dichte  $n(\mathbf{r})$  selbstkonsistent bestimmt.



### 1.2.4 Kohn–Sham–Formalismus

Kohn und Sham suchten ein Analogon zu den Hartree–Gleichungen für das formal exakte Hohenberg–Kohn–Minimierungsprinzip. Dazu führten sie die folgende Abbildung von wechselwirkenden Elektronen auf nicht–wechselwirkende Teilchen ein [6]:

**Definition 1.3** (Kohn–Sham–System, 1965, [13]).  $H = T + U + V_0 \xrightarrow{n_0} H_S = T_S + V_S$   
*Jedem System wechselwirkender Teilchen im externen Potential  $V_0$  kann ein System fiktiver, nicht–wechselwirkender Kohn–Sham–Teilchen in einem effektiven, lokalen Potential  $V_S$  zugeordnet werden, so dass beide die gleiche Grundzustandsdichte  $n_0$  besitzen.*

Dabei wird implizit angenommen, dass die Dichte  $n_0$  sowohl für das wechselwirkende als auch das nicht–wechselwirkende System  $v$ –darstellbar ist. Die Eindeutigkeit der Potentiale ist jeweils durch das Hohenberg–Kohn–Theorem 1.1 gesichert.

Ist  $v_S$  bekannt, so kann das wechselwirkungsfreie KS–System über die Ein–Teilchen–Schrödingergleichung (1.12) mit  $v = v_S$  leicht gelöst werden. Mit den resultierenden Ein–Teilchen–Orbitalen  $|\varphi_\lambda^{\text{KS}}\rangle$  berechnet man die Dichte  $n_0$  und die kinetische Energie  $T_S$ , welche wegen  $U_S \equiv 0$  ein Funktional der Dichte ist:

$$n_0(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda=1}^N |\varphi_\lambda^{\text{KS}}(\mathbf{r})|^2, \quad T_S = F_S[n] = \sum_{\lambda=1}^N \langle \varphi_\lambda^{\text{KS}} | \left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right) | \varphi_\lambda^{\text{KS}} \rangle. \quad (1.16)$$

Die Verbindung zwischen beiden Systemen ist über die gemeinsame Grundzustandsdichte  $n_0$  hergestellt. Sie minimiert das jeweilige Energiefunktional (1.14) in beiden Systemen<sup>1</sup>:

$$\frac{\delta}{\delta n} E_{v_0} \Big|_{n_0} = \frac{\delta}{\delta n} F \Big|_{n_0} + v_0 = 0 = \frac{\delta}{\delta n} E_{v_S}^{\text{KS}} \Big|_{n_0} = \frac{\delta}{\delta n} T_S \Big|_{n_0} + v_S. \quad (1.17)$$

Das unbekannte Funktional  $F[n] = \langle N | T + U | N \rangle$  wird nach dem Vorbild von Abschnitt 1.1.5 durch die kinetische Energie des KS–Systems  $T_S$ , den Hartree–Term  $V_H$  sowie einen kleinen Rest  $E_{\text{XC}}$  ausgedrückt. Dieser muss damit auch ein Funktional der Dichte sein:

$$F[n] = T_S[n] + V_H[n] + E_{\text{XC}}, \quad E_{\text{XC}}[n] = \langle N | (T - T_S) + (U - V_H) | N \rangle. \quad (1.18)$$

Mit Gl. (1.17) lässt sich das KS–Potential  $v_S$  in Abhängigkeit der Dichte  $n_0$  schreiben:

$$v_S[n_0] = v_0 + v_H[n_0] + v_{\text{XC}}[n_0], \quad v_{\text{XC}}[n_0] = \frac{\delta}{\delta n} E_{\text{XC}} \Big|_{n_0} \quad (1.19)$$

Zusammen mit der Ein–Teilchen–Schrödingergleichung (1.12) und Gl. (1.16) ist damit ein nichtlineares Gleichungssystem zur Bestimmung der Grundzustandsdichte  $n_0$  gegeben, das durch Iteration selbstkonsistent gelöst werden kann (siehe 1.3.3). Im Unterschied zur Hartree–Fock–Näherung ist das effektive Potential  $v_S(\mathbf{r})$  lokal und nur implizit über die KS–Wellenfunktionen auch von anderen Orten abhängig. Das vereinfacht die Lösung wesentlich.

<sup>1</sup>Mit dem Lagrangeparameter  $\mu$  der Teilchenzahlerhaltung ist  $v_S$  nur bis auf eine Konstante festgelegt.



Mit den konvergierten KS-Orbitalen und KS-Energien  $\epsilon_\lambda^{\text{KS}}$  kann die Grundzustandsenergie des wechselwirkenden Systems nach Gl. (1.19) berechnet werden als:

$$E_{v_0}[n_0] = \sum_{\lambda=1}^N \epsilon_\lambda^{\text{KS}} - V_{\text{H}}[n_0] - \int d\mathbf{r} v_{\text{XC}}(\mathbf{r})n_0(\mathbf{r}) + E_{\text{XC}}[n_0]. \quad (1.20)$$

Im Unterschied zum früheren Vorgehen ist dieses *formal exakt*. Allerdings muss man noch ein explizites Funktional für  $E_{\text{XC}}$  angeben. Wird  $E_{\text{XC}}$  komplett vernachlässigt, so erhält man gerade die Hartree-Näherung aus Abschnitt 1.1.5 zurück. Die Korrektur  $E_{\text{XC}}$  entspricht daher dem Beitrag von *Austausch und Korrelation*.

### 1.2.5 Lokale Dichteanäherung (LDA)

Kohn und Sham gaben 1965 eine Näherung für  $E_{\text{XC}}$  an, die unerwartet erfolgreich ist. Ähnlich wie bei der TF-Näherung der kinetischen Energie wird das System an jedem Ort  $\mathbf{r}$  lokal als homogenes, nun aber wechselwirkendes Elektronengas betrachtet:

$$E_{\text{XC}} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})\epsilon_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})] \quad \longrightarrow \quad E_{\text{XC}}^{\text{LDA}} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})\epsilon_{\text{XC}}(n(\mathbf{r})). \quad (1.21)$$

An Stelle der funktionalen Abhängigkeit wird aus  $\epsilon_{\text{XC}}$  eine einfache Funktion der Dichte  $n(\mathbf{r})$ . Für das homogene Gas kann der Austausch mit der Hartree-Fock-Methode exakt berechnet werden:  $\epsilon_{\text{X}} = -\frac{3}{4\pi}e^2k_{\text{F}}$ . Der Korrelationsanteil ist dagegen nur für Grenzfälle exakt bekannt. Auf der Grundlage von Quanten-Monte-Carlo Simulationen [14] für verschiedene Dichten liegen aber mittlerweile gute Parametrisierungen für die Korrelationsenergie vor [15].

Die LDA liefert erstaunlicherweise nicht nur in Systemen mit geringen Dichteänderungen, sondern für viele Festkörper und sogar Moleküle sehr gute Resultate für die geometrische Struktur, Gesamtenergien und Kompressionsmodule mit Abweichungen im 1%-Bereich. Ionisierungs-, Dissoziations- und Kohäsionsenergien zeigen typischerweise Abweichungen von einigen 10%.

Funktionale, die auch den Gradienten der Dichte berücksichtigen (GGA), ermöglichen oft sogar Bindungsenergien mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen. Allerdings können auch mit diesen Erweiterungen z. B. keine van-der-Waals-Kräfte beschrieben werden.

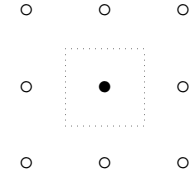
## 1.3 Numerik

Für die numerische Rechnung wurde sowohl das *Vienna Ab-Initio Simulation Package* (VASP) [16, 17], als auch ABINIT [18, 19], verwendet. Eine allgemeine Einführung zur praktischen Umsetzung der DFT ist z. B. in Payne *et al.* [20] gegeben. Beide Programme verwenden als Basis für die Ein-Teilchen-Wellenfunktionen ebene Wellen und beziehen allein Valenzelektronen explizit in die Rechnungen ein. Die Kerne mit ihren Rumpfelektronen werden durch Pseudopotentiale beschrieben.

### 1.3.1 Ebene Wellen

Der Wechsel zwischen Ortsdarstellung  $\varphi_\lambda(\mathbf{r})$  und Darstellung im  $\mathbf{k}$ -Raum der ebenen Wellen  $|\mathbf{q}\rangle$  ist über die Fourier-Transformation effizient möglich (vgl. Anhang A). Die Quantenzahl  $\mathbf{q}$  ist dabei im Allgemeinen kontinuierlich und unbeschränkt. Der Vorteil der Entwicklung nach ebenen Wellen liegt in der einfachen Darstellung des Laplaceoperators in  $T$  und der Poisson-Gleichung für das Hartree-Potential  $V_H$ .

Da nur ein diskretes, beschränktes Spektrum numerisch zu handhaben ist, muss das System *periodisch fortgesetzt* werden. In Kristallen ist dies mit jeder Elementarzelle bereits erfüllt. Für Systeme mit geringerer Translationssymmetrie (wie im Falle von Molekülen) muss dagegen eine genügend große Zelle gewählt werden, um Wechselwirkungen mit den künstlichen Replikas zu vermeiden.



Nach dem Bloch-Theorem ist damit jede Wellenfunktion durch einen Bandindex  $\lambda$  sowie die kontinuierliche, auf die Brillouin-Zone beschränkte Wellenzahl  $\mathbf{k}$  bestimmt.<sup>2</sup> Sie kann als Linearkombination einer *diskreten* Anzahl ebener Wellen dargestellt werden:

$$\varphi_{\mathbf{k},\lambda}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\lambda,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}, \quad (1.22)$$

wobei  $\mathbf{G}$  einen reziproken Gittervektor bezeichnet. Die Symmetrie des Kristalls (Punktgruppe) reduziert zusätzlich die Menge nicht-äquivalenter  $\mathbf{k}$ -Punkte auf den irreduziblen Anteil der Brillouin-Zone (IBZ). Außerdem sind Wellenfunktionen an benachbarten  $\mathbf{k}$ -Punkten sehr ähnlich und es reicht, eine diskrete Menge zu betrachten. In dieser Arbeit wurden Monkhorst-Pack-Gitter [21] verwendet, da in diesem Fall die  $\mathbf{k}$ -Punkte äquidistant in der Brillouin-Zone verteilt liegen und gleichzeitig die integralen Größen sehr gut durch die endliche Summe approximiert werden.

Für die Entwicklung einer Wellenfunktion an einem festen  $\mathbf{k}$ -Punkt werden sicher Koeffizienten  $C_{\lambda,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$  mit großen Gittervektoren  $\mathbf{G}$  zunehmend unwichtig. Man vernachlässigt daher diejenigen Ebenen-Wellen in der Entwicklung, deren kinetische Energie  $(\hbar^2/2m) |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$  oberhalb einer gewählten *Cutoff-Energie*  $E_{\text{cut}}$  liegt. Hochfrequente Anteile (Raumfrequenz) werden also abgeschnitten.

Damit ist die Basis auf endlich viele ebene Wellen an endlich vielen  $\mathbf{k}$ -Punkten beschränkt. Für jedes System sind durch *Konvergenztests* sowohl das  $\mathbf{k}$ -Punkt-Gitter als auch die Cutoff-Energie so zu wählen, dass diese Basis ausreichend viele ebene Wellen umfaßt. Beim Vergleich verschiedener Rechnungen muss die Basis möglichst unverändert bleiben, da sich sonst je nach erreichter Konvergenz auch die Gesamtenergie ändert. Trotz festgehaltener Cutoff-Energie ist dies z. B. bei der Relaxierung der Größe der Einheitszelle nicht mehr der Fall (denn  $\mathbf{G}$  ändert sich mit der Gitterkonstanten).

<sup>2</sup>Die Spinquantenzahl  $\sigma$  soll durch  $\lambda$  mit berücksichtigt werden.

### 1.3.2 Pseudopotentiale

Da die chemischen Eigenschaften eines Systems durch die Valenzelektronen bestimmt werden, liegt es nahe, auch nur diese in den Rechnungen explizit zu berücksichtigen. Man teilt dazu das System in Gitterionen und Valenzelektronen ein und betrachtet nun anstelle der Kerne die gesamten Gitterionen als Quelle eines externen (Pseudo)Potentials. Man geht dazu in zwei Schritten vor:

#### Trennung von Valenz- und Rumpfelektronen

Die gesamte Dichte  $n = n_c + n_v$  setzt sich additiv aus der Dichte der Rumpfelektronen  $n_c$  und der Dichte der Valenzelektronen  $n_v$  zusammen. Im Rahmen der *frozen-core-Approximation* wird  $n_c$  als unveränderlich, d. h. unabhängig von  $n_v$  und damit von der chemischen Umgebung des Atoms angenommen. In der DFT-Rechnung müssen dann nur noch die Valenzelektronen berücksichtigt werden. Die exakte Trennung von  $n_c$  und  $n_v$  ist aber eigentlich nur für räumlich separierte Dichten möglich.

#### Glättung des Potentials in Rumpfnähe

Trotz der Trennung bleibt die Coulomb-Singularität im Potential der Gitterionen problematisch. Die Ein-Teilchen-Wellenfunktionen oszillieren in Kernnähe stark und man benötigt damit sehr viele ebene Wellen in der Entwicklung (1.22).

Man kann aber annehmen, dass die chemischen Eigenschaften unabhängig von der exakten Wellenfunktion in Kernnähe sind. Dann kann das Potential der Gitterionen durch ein glattes *Pseudopotential* ersetzt werden, solange

1. die Kohn-Sham-Energien,
2. die Kohn-Sham-Wellenfunktionen außerhalb eines gewählten Rumpfradius  $r_c$  und
3. die Gesamtladungsdichte innerhalb des Rumpfbereiches  $r < r_c$

unverändert bleiben. Mit den gewonnenen Freiheitsgraden kann das Pseudopotential so optimiert werden, dass die entsprechenden Pseudo-Wellenfunktionen in Kernnähe möglichst glatt sind. Die dritte Bedingung sichert dabei die Normerhaltung der Wellenfunktionen. Konstruiert werden die Pseudopotentiale üblicherweise aus einer All-Elektronen-Rechnung für das isolierte Atom.

Nach Vanderbilt [22] kann man sogar die Normerhaltung fallen lassen (das entspricht dem Anbringen einer Zusatzladung im Rumpfbereich) und dadurch den Cutoff-Radius  $r_c$  sehr viel größer wählen. Die Pseudo-Wellenfunktionen werden damit deutlich glatter und man bezeichnet diese Potentiale daher als *ultraweiche* Potentiale (ultra-soft).

In den Rechnungen zu Kapitel 3 mit VASP wurde ein solches ultraweiches-Pseudopotential aus der Standard-Distribution für einen LDA-Kernel verwendet.

In den anschließenden Kapiteln wurde dagegen ein normerhaltendes Pseudopotential vom Troullier-Martins-Typ [23] in den Grundzustands-Rechnungen mit ABINIT genutzt (aus der Standard-Distribution von ABINIT).

### 1.3.3 Eigenwertprobleme

Mit einer typischen Anzahl von einigen Hundert ebenen Wellen pro Atom in einer Pseudopotential-Rechnung für die Grundzustandsenergie ist das Ein-Teilchen-Eigenwertproblem (1.12) für sehr große Matrizen ( $10.000 \times 10.000$  Elemente) zu lösen, und zwar wegen der Selbstkonsistenzschleife gleich mehrmals für verschiedene Hamiltonoperatoren. Deutlich effizienter als die Diagonalisierung sind daher iterative Methoden, die auf der schrittweisen Verbesserung von Test-Wellenfunktionen beruhen [16].

Das Car-Parinello Verfahren und das Verfahren der konjugierten Gradienten sind *direkte Minimierungsverfahren* für das Kohn-Sham-Energiefunktional. Beim Verfahren nach Car und Parinello werden die KS-Orbitale als dynamische Variable aufgefasst, die einer Bewegungsgleichung folgen, ganz analog zu Teilchen in einer molekulardynamischen Rechnung. Nach jedem Zeitschritt wird der KS-Hamiltonian aus den aktuellen Wellenfunktionen neu berechnet, so dass sich die Bewegungsgleichungen mit der Iteration auch selbst ändern und so eine selbstkonsistente Lösung liefern. Mit dieser Methode ist gleichzeitig eine Optimierung der Kernpositionen möglich, wenn diese ebenfalls als Freiheitsgrade aufgefasst werden.

Alternativ kann man auch in zwei Schritten zunächst das Eigenwertproblem mit einem Iterationsverfahren wie dem Block-Davidson-Verfahren oder einer Residuumsminimierung (z. B. RIIM-DIS) für einen festen Hamiltonian lösen und anschließend die Grundzustandsdichte (mittels Mixing) und den Hamiltonian neu berechnen. Die äußere Iteration kann abgebrochen werden, sobald sich die Dichte oder Grundzustandsenergie nicht mehr ändert.

### 1.3.4 Strukturoptimierung

Zur Optimierung der Kernpositionen gibt es mehrere Möglichkeiten. Einerseits kann man aus der Grundzustandsrechnung die sogenannten Hellmann-Feynman-Kräfte bestimmen, die auf die Kerne wirken und damit neue Atompositionen berechnen. Indem man die gesamte DFT-Rechnung für verschiedene Kernpositionen wiederholt, kann man eine stabile Konfiguration, in der die Hellman-Feynman-Kräfte minimal werden, suchen und so das System *relaxieren* lassen.

Ein alternatives Kriterium ist die Minimierung der Gesamtenergie. Für Festkörper kann die Gesamtenergie  $E$  als Funktion des Volumens  $V$  der Elementarzelle mit einer Zustandsgleichung wie der von Birch gefittet werden. Sie liefert dann neben der minimalen Energie  $E_0$  beim Volumen  $V_0$  auch Aussagen über den Kompressionsmodul  $B_0$  und dessen Druckableitung  $B'_0$ :

$$E(V) = -E_0 + \frac{9}{16}B_0V_0\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3}-1\right]^2\left\{2+(B'_0-4)\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3}-1\right]+\dots\right\}. \quad (1.23)$$

Diese Zustandsgleichung ist auch für andere Systeme zur Minimumssuche oft besser geeignet als ein Quadratischer Fit. Um eine Kontrolle über die Struktur der Systeme zu behalten, wurde in dieser Arbeit vor allem diese Methode zur Strukturrelaxierung verwendet.

Ansatz	Lösungsstrategie	Ziel	Näherung für
"brute force"	$N$ -Teilchen-SGL	$E_n,  \Psi_n\rangle$	–
Ritz'sches Prinzip	Minimierung von $E[\tilde{\Psi}]$	$E_0,  \Psi_0\rangle$	$ \Psi\rangle$
Hohenberg–Kohn	Minimierung von $E[\tilde{n}]$	$E_0, n_0$	$F[n]$
Kohn–Sham	effektive 1-Teilchen-SGL	$E_0, n_0$	$v_{XC}[n]$

**Tab. 1.1:** Übersicht zur Dichtefunktional-Theorie.

## 1.4 Zusammenfassung

Die Schrödingergleichung für das vollständige Viel-Teilchen-Problem ist für Systeme mit mehr als einigen zehn Atomen nicht mehr im üblichen Formalismus mit Wellenfunktionen zu handhaben. Die Dichtefunktional-Theorie liefert dagegen eine formal exakte und numerisch effiziente Methode zur parameterfreien Bestimmung geometrischer und elektronischer Eigenschaften von Festkörpern und Nanostrukturen mit hunderten von Atomen pro Elementarzelle.

Dieser Erfolg basiert auf zwei wichtigen Theoremen: Einerseits wurde gezeigt, dass nicht nur die Wellenfunktion, sondern selbst die wesentlich einfachere Grundzustandsdichte  $n_0$  formal ausreicht, um das zugehörige physikalische System vollständig zu beschreiben.

Andererseits gelingt es im Rahmen des Kohn–Sham-Formalismus, das komplizierte Viel-Teilchen-Problem auf eine einfache Ein-Teilchen-SGL zum effektiven, lokalen Potential  $v_S$  *exakt* umzuschreiben (vgl. Tabelle 1.1). Dieses Potential ist implizit abhängig von den Ein-Teilchen-Wellenfunktionen, so dass eine selbstkonsistente Lösung notwendig ist.

Das Hauptproblem besteht im Finden einer physikalisch sinnvollen Näherung für den Austausch- und Korrelationsanteil  $v_{XC}$  des effektiven Potentials. Die Lokale Dichteanproximation in der DFT teilt das System wechselwirkender, inhomogener Elektronen in ein Problem eines nicht-wechselwirkenden, inhomogenen (KS) und eines wechselwirkenden, homogenen (LDA) Elektronengases. Sie liefert für viele Systeme eine ausreichend genaue Beschreibung der geometrischen Eigenschaften und selbst eine qualitative Abschätzung für elektronische Anregungseigenschaften.

Dabei haben die zur Lösung der Kohn–Sham-Gleichungen berechneten Ein-Teilchen-Wellenfunktionen und Energien zunächst *keine* physikalische Bedeutung! Lediglich die Energie des höchsten besetzten KS-Orbitals entspricht der Ionisierungsenergie des Systems. Es zeigt sich aber empirisch, dass für viele ausgedehnte Systeme (mit nicht zu starker Korrelation) die skalierten KS-Energien durchaus eine sinnvolle Approximation für die experimentell bestimmten Anregungsenergien sind.

Wie bei vielen Bandstrukturechnungen in der Festkörperphysik sollen in Kapitel 3 ebenfalls nur die KS-Energien berechnet werden. Damit wird im Prinzip eine verallgemeinerte Effektivfeld-Methode (zum Potential  $v_S$ ) verwendet. Die KS-Bandstruktur liefert meist sehr gute qualitative Resultate, ist aber auch bekannt für ihre quantitativen Fehler, wie die Unterschätzung des Gaps in Halbleitern und Isolatoren im eV-Bereich.

In Kapitel 4 und 5 werden dagegen Anregungsspektren im Rahmen der zeitabhängigen Dichtefunktional-Theorie bestimmt.

## 2 Anregungseigenschaften

Im Folgenden soll die Anregung eines Kristalls aus dem Grundzustand durch kleine äußere Felder im Rahmen einer semiklassischen Theorie betrachtet werden. Das Ziel ist die Berechnung des Energieverlustes eines schnellen, nicht-relativistisch bewegten Elektrons im Kristall. Die externe Störung soll rein klassisch behandelt werden (siehe Abschnitt 2.1), während man die Antwort der Kristallelektronen im Rahmen der zeitabhängigen Dichtefunktional-Theorie quantenmechanisch bestimmt (siehe Abschnitt 2.2). Im Vorfeld wird in Anlehnung an die Darstellungen von Dolgov und Maksimov [24] sowie Ehrenreich [25] motiviert, warum man sich in diesem Fall auf rein longitudinale Größen beschränken kann.

### 2.1 Klassische Theorie elektromagnetischer Felder

#### 2.1.1 Mikroskopische Maxwell-Gleichungen

Die mikroskopischen Maxwell-Gleichungen (MW) lauten im SI-System [26]:

$$\begin{aligned} \text{(i)} \quad \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 & \text{(ii)} \quad \nabla \times \mathbf{B} - \frac{1}{c^2} \partial_t \mathbf{E} &= \mu_0 \mathbf{j} \\ \text{(iii)} \quad \nabla \times \mathbf{E} + \partial_t \mathbf{B} &= 0 & \text{(iv)} \quad \nabla \cdot \mathbf{E} &= \rho / \varepsilon_0 \end{aligned} \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnen  $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{B}$  wie üblich das mikroskopische elektrische bzw. magnetische Feld, die durch eine Ladungsdichte  $\rho$  und die Stromdichte  $\mathbf{j}$  erzeugt werden. Sie sind als statistischer Mittelwert der entsprechenden quantenmechanischen Feldoperatoren zu verstehen, also  $\mathbf{E} = \text{Sp}\{\hat{\rho} \hat{\mathbf{E}}\}$  usw. [27]. Die Inhomogenitäten erfüllen implizit die folgende *Kontinuitätsgleichung* (im Real- und Fourierraum, vgl. Anhang A.1):

$$\nabla \cdot \mathbf{j} + \partial_t \rho = 0, \quad \longleftrightarrow \quad \mathbf{q} \cdot \mathbf{j} = \omega \rho. \quad (2.2)$$

Der Übergang zum CGS-System ist durch die Ersetzungen  $\varepsilon_0 = \frac{1}{4\pi}$  und  $\mu_0 = \frac{4\pi}{c^2}$  möglich.

#### Potentiale

Die homogenen Gleichungen werden automatisch erfüllt, wenn man zu den Potentialen  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$  und  $\mathbf{E} = -\nabla \varphi - \partial_t \mathbf{A}$  übergeht. In *Coulomb-Eichung* ( $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ ) lauten die inhomogenen Maxwell-Gleichungen (2.1) nun:

$$\square \mathbf{A} = \mu_0 \mathbf{j}_T, \quad \Delta \varphi = -\frac{1}{\varepsilon_0} \rho, \quad \square \equiv \left( \frac{1}{c^2} \partial_t^2 - \Delta \right) \quad (2.3)$$

Dabei wurde die Stromdichte  $\mathbf{j}$  nach Gl. (2.14) in einen transversalen  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{j}_T = 0$  und einen longitudinalen Anteil  $\mathbf{q} \times \mathbf{j}_L = \mathbf{0}$  zerlegt, für den mit Gl. (2.2) gerade  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{j}_L = \omega \rho$  gilt.

## Einteilung der Ladungen

Da die Maxwell-Gleichungen linear sind, können die Felder zu verschiedenen Quellen superponiert werden. Im Grundzustand sei das System durch eine statische Ladungsdichte  $\rho^o$  der Kerne und Elektronen charakterisiert. Wird dieses System nun durch zusätzliche *externe* Quellen  $\rho^e$  und  $\mathbf{j}^e$  angeregt, so ändert sich natürlich die innere Ladungsverteilung  $\rho - \rho^e$ . Die Differenz wird als *induzierte* Ladungsdichte  $\rho^i = \rho - \rho^e - \rho^o$  bezeichnet. Da der Beitrag von  $\rho^o$  im Folgenden nicht interessiert, kann man zur *totalen* Ladungsdichte  $\rho^t = \rho^i + \rho^e$  übergehen, die nur die Änderung  $\rho - \rho^o$  beschreibt [28].

Eine analoge Einteilung erfolgt für die Stromdichte  $\mathbf{j}$  und damit für die Felder  $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{B}$ . Wegen der Linearität gelten die Maxwell-Gleichungen (2.1) und die Kontinuitätsgleichung (2.2) für jedes Teilsystem einzeln. Man setzt dabei allerdings voraus, dass externe und interne Elektronen immer unterscheidbar sind und vernachlässigt damit z. B. Austausch- und Korrelationseffekte zwischen Anregungs- und Festkörperelektronen.

### 2.1.2 Materialgleichungen

Das System der Maxwell-Gleichungen (2.1) ist damit noch nicht geschlossen, da neben  $\rho^e$  auch  $\rho^i$  bekannt sein muss. Man benötigt eine weitere sogenannte *Materialgleichung*. Für kleine Störungen des Systems kann man sich dabei auf eine *lineare* Gleichung beschränken. Die allgemeinste lineare Beziehung zwischen zwei Vektorfeldern lautet:

$$F_\alpha^i(\mathbf{r}t) = \int d\mathbf{r}' \int dt' H^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t - t') F_\beta^e(\mathbf{r}'t'), \quad \text{bzw. kurz } \mathbf{F}^i = H \mathbf{F}^e. \quad (2.4)$$

Dabei wurde die Homogenität der Zeit bereits ausgenutzt (siehe Anhang A.2.2). Der unbekannte lineare Tensoroperator  $H$  wird durch eine mikroskopische Theorie noch zu bestimmen sein (siehe Abschnitt 2.2.3). Es gibt nun verschiedene Möglichkeiten für die noch fehlende Gleichung:

(a)	interne Leitfähigkeit $\sigma$ :	$\mathbf{j}^i = \sigma \mathbf{E}^t$	
(b)	externe Leitfähigkeit $\sigma^e$ :	$\mathbf{j}^i = \sigma^e \mathbf{E}^e$	
(c)	Polarisierbarkeit $\pi$ :	$\partial_t \mathbf{j}^i = \pi \mathbf{E}^t$	(2.5)
(d)	Suszeptibilität $\chi$ :	$\partial_t \mathbf{j}^i = \chi \mathbf{E}^e$	
(e)	mikroskopische dielektrische Fkt. $\varepsilon$ :	$\mathbf{E}^e = \varepsilon \mathbf{E}^t$	

Alle diese Größen sind als Tensoren aufzufassen, auch wenn im Folgenden nicht extra darauf hingewiesen wird. Man bezeichnet dabei den Operator  $H$  als *Responsefunktion*, wenn die Störung  $F^e$  rein extern ist, also nicht vom Medium beeinflusst wird und beliebige Werte annehmen kann (dazu gehören allein (b) und (d)). Nur dann gelten z. B. die Kramers-Kronig-Relationen und Summenregeln.

Außerdem ist die Definition (e) der mikroskopischen dielektrischen Funktion nicht eindeutig. Es gibt mehrere Möglichkeiten zur Verallgemeinerung der ursprünglich für die makroskopischen Maxwell-Gleichungen als  $\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}$  definierten Größe [24].

## Wellengleichung

Die Kenntnis von  $\pi$  und  $\mathbf{j}^e$  reicht nun aus, um die Felder  $\mathbf{E}^t$  und  $\mathbf{B}^t$  zu bestimmen. Dazu wird das Magnetfeld  $\mathbf{B}^t$  in Gl. (2.1,ii) eliminiert und  $\mathbf{j}^i$  mittels Gl. (2.5c) ersetzt:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}^t) + \left(\frac{1}{c}\partial_t\right)^2 \mathbf{E}^t = -\mu_0 \partial_t \mathbf{j}^t = -\mu_0 \partial_t (\mathbf{j}^i + \mathbf{j}^e) \quad (2.6)$$

$$(\mathcal{O} + \mu_0 \pi) \mathbf{E}^t = -\mu_0 \partial_t \mathbf{j}^e, \quad \mathcal{O} \equiv \nabla \times (\nabla \times \cdot) + \left(\frac{1}{c}\partial_t\right)^2. \quad (2.7)$$

Man erhält die bekannte Wellengleichung mit der zugehörigen Green-Funktion  $\mathcal{O}^{-1}$ . Löst man nach  $\mathbf{E}^t$  auf, so kann anschließend auch  $\mathbf{B}^t$  mit Gl. (2.1,iii) bestimmt werden.

## Dyson-Gleichung

Analoge Zusammenhänge gelten natürlich auch für die anderen Materialgleichungen. Insbesondere wird die inverse dielektrische Funktion  $\varepsilon^{-1}$  von Interesse sein. Mit der analogen Wellengleichung (2.6) zum induzierten und externen Strom  $\mathcal{O}\mathbf{E}^{i,e} = -\mu_0 \partial_t \mathbf{j}^{i,e}$  erhält man den folgenden Zusammenhang zwischen  $\mathbf{E}^t$  und  $\mathbf{E}^i$ :

$$\mathbf{E}^e = \mathbf{E}^t - \mathbf{E}^i = \mathbf{E}^t + \mu_0 \mathcal{O}^{-1} \partial_t \mathbf{j}^i = (\hat{1} + \mu_0 \mathcal{O}^{-1} \pi) \mathbf{E}^t \quad (2.8)$$

$$\mathbf{E}^t = \mathbf{E}^e + \mathbf{E}^i = \mathbf{E}^e - \mu_0 \mathcal{O}^{-1} \partial_t \mathbf{j}^i = (\hat{1} - \mu_0 \mathcal{O}^{-1} \chi) \mathbf{E}^e \quad (2.9)$$

$$\implies (\hat{1} + \mu_0 \mathcal{O}^{-1} \pi)(\hat{1} - \mu_0 \mathcal{O}^{-1} \chi) = \hat{1} \quad (2.10)$$

Man kann daran für die (inverse) dielektrische Funktion (2.5e) direkt ablesen:

$$\varepsilon = \hat{1} + \mu_0 \mathcal{O}^{-1} \pi, \quad \varepsilon^{-1} = \hat{1} - \mu_0 \mathcal{O}^{-1} \chi. \quad (2.11)$$

Durch das Ausmultiplizieren von Gl. (2.10) findet man außerdem folgenden wichtigen Zusammenhang zwischen der Polarisierbarkeit und der Suszeptibilität:

$$\chi = \pi - \pi(\mu_0 \mathcal{O}^{-1})\chi \quad \text{bzw.} \quad \chi^{-1} = \pi^{-1} + \mu_0 \mathcal{O}^{-1}. \quad (2.12)$$

Diese lineare Integro-Differentialgleichung wird als *Dyson-Gleichung* bezeichnet. Ausgeschrieben nimmt sie mit der üblichen Summenkonvention die folgende Form an [27]:

$$\begin{aligned} \chi^{\alpha\beta}(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') &= \pi^{\alpha\beta}(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') - \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \int dt_1 dt_2 \pi^{\alpha\mu}(\mathbf{r}t, \mathbf{r}_1 t_1) \cdot \\ &\quad \cdot \left( \mu_0 \mathcal{O}_{\mu\nu}^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, t_1 - t_2) \right) \chi^{\nu\beta}(\mathbf{r}_2 t_2, \mathbf{r}'t'). \end{aligned} \quad (2.13)$$

## Suszeptibilität $\chi$ vs. Polarisierbarkeit $\pi$

Die Dyson-Gl. (2.12) zeigt in der Form  $\chi = \pi \varepsilon^{-1}$ , dass der Übergang von der Polarisierbarkeit  $\pi$  zur Suszeptibilität  $\chi$  gerade in einer (selbstkonsistenten) Abschirmung durch die dielektrische Funktion  $\varepsilon$  besteht. Der Unterschied soll genauer dargestellt werden [27]: Die Polarisierbarkeit  $\pi$  beschreibt nach Gl. (2.5c) die Antwort des Systems auf das *totale* Feld  $\mathbf{E}^t$ . Entsprechend ist  $\pi$  natürlich *keine* Responsefunktion. Dafür wird die Antwort



am Ort  $\mathbf{r}$  typischerweise allein durch das Feld  $\mathbf{E}^t(\mathbf{r}')$  in direkter Umgebung von  $\mathbf{r}$  mit  $|\mathbf{r}' - \mathbf{r}| < r_{\text{nl}}$  bestimmt. Der Nichtlokalitätsradius  $r_{\text{nl}}$  ist dabei deutlich kleiner als die Ausdehnung des Festkörpers.

Die Suszeptibilität  $\chi$  hängt dagegen direkt vom *externen* Feld  $\mathbf{E}^e$  ab und ist damit eine echte Responsefunktion. Wie man an der Dyson-Gleichung (2.12) ablesen kann, ist sie allerdings auch deutlich komplexer. Physikalisch beschreibt  $\chi$  nämlich nicht nur die direkte Antwort  $\pi$  auf eine äußere Störung  $\mathbf{E}^e$ , sondern enthält auch den Response  $\pi \mathcal{O}^{-1} \pi$  auf diesen Response usw., also auch die Wirkungen der induzierten Felder. Die Green-Funktion  $\mathcal{O}^{-1}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  beschreibt dabei gerade deren Ausbreitung vom Ort  $\mathbf{r}'$  nach  $\mathbf{r}$ . Die Suszeptibilität  $\chi$  ist damit stark vom Medium, genauer von dessen Inhomogenitäten (Lokalfeldeffekte) und im allgemeinen Fall eines Kristalls mit Oberfläche auch von der Geometrie (Depolarisation) abhängig. Der Nichtlokalitätsradius  $r_{\text{nl}}$  ist deshalb vergleichbar mit der Größe des Festkörpers.

### 2.1.3 Longitudinale und transversale Felder

Eine Einteilung der Felder in rotations- bzw. divergenzfreie Felder ist sehr hilfreich und eng mit der Struktur der Maxwell-Gleichungen verknüpft. In der Basis ebener Wellen (Fourierraum) besteht der Unterschied gerade in der Ausrichtung des Feldvektors  $\mathbf{E}(\mathbf{q})$  parallel bzw. senkrecht zur Ausbreitungsrichtung  $\mathbf{q}$ , was z. B. für Plasmonen bzw. Photonen realisiert wird. Mit den Projektoren [28]

$$\begin{aligned} P_L &= \frac{\mathbf{q}(\mathbf{q})}{q^2} = \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2}, & P_T &= -\frac{\mathbf{q} \times (\mathbf{q} \times \cdot)}{q^2} = \delta_{\alpha\beta} - \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2}, \\ P_L^2 &= P_L, & P_T^2 &= P_T, & P_L P_T &= 0 = P_T P_L, & P_L + P_T &= \hat{1} \end{aligned} \quad (2.14)$$

kann nun jedes Vektorfeld in seinen longitudinalen (rotationsfreien) und transversalen (divergenzfreien) Anteil zerlegt werden. Im Fourierraum gilt z. B.

$$\mathbf{E}(\mathbf{q}) = (P_L + P_T)\mathbf{E} = \mathbf{E}_L + \mathbf{E}_T = \frac{1}{q^2} \mathbf{q}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{q}) - \frac{1}{q^2} \mathbf{q} \times (\mathbf{q} \times \mathbf{E}).$$

In Coulomb-Eichung sind auch die Maxwell-Gleichungen (2.3) entsprechend aufgeteilt. Das Vektorpotential  $\mathbf{A}$  bestimmt allein den transversalen, das skalare Potential  $\varphi$  den longitudinalen Anteil in den Feldern  $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{B}$ .

### Longitudinale und transversale Green-Funktion

Entsprechend kann auch der Operator  $\mathcal{O}$  bzw.  $\mathcal{O}^{-1}$  Fourier-transformiert

$$\mathcal{O}(\mathbf{r}t) = \nabla \times (\nabla \times \cdot) + \left(\frac{1}{c} \partial_t\right)^2 \quad \longleftrightarrow \quad \mathcal{O}(\mathbf{q}\omega) = q^2 P_T - \frac{\omega^2}{c^2} \hat{1},$$

und in seinen longitudinalen sowie transversalen Anteil zerlegt werden (vgl. [24, 29]):

$$\mathcal{O}(\mathbf{q}\omega) = -\frac{\omega^2}{c^2} P_L - \frac{\omega^2 - c^2 q^2}{c^2} P_T, \quad \mathcal{O}^{-1}(\mathbf{q}\omega) = -\frac{c^2}{\omega^2} \left[ P_L + \frac{1}{1 - (q/q_0)^2} P_T \right]. \quad (2.15)$$

Dabei ist  $q_0 \equiv \omega/c$  der Wellenvektor zur Frequenz  $\omega$  im Vakuum. Insbesondere gilt für

- $q \gg q_0$  :  $\mathcal{O}^{-1} \approx \mathcal{O}_L^{-1}$ . Der transversale Anteil ist vernachlässigbar. Insbesondere gilt das in Kristallen für die Ausbreitung der Wellen mit Impulsen  $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$  aus den höheren Brillouin-Zonen (Lokalfeldkorrekturen, vgl. Abschnitt 2.1.6).
- $q \ll q_0$  : Sowohl der longitudinale als auch der transversale Anteil ist wichtig.
- $q \approx q_0$  :  $\mathcal{O}^{-1} \approx \mathcal{O}_T^{-1}$ . Der transversale Anteil ist divergent für  $q = q_0$ . Moden zum Wellenvektor  $\mathbf{q}$ , die diese Bedingung erfüllen, können den Festkörper verlassen.

### 2.1.4 Elektronen–Energieverlust–Spektroskopie (EELS)

Die inelastische Streuung schneller Elektronen auf dem Weg durch den Festkörper erlaubt eine direkte Beobachtung des Anregungsspektrums der Hüllenelektronen. Die wesentlich schwereren Kerne können wegen der Impulserhaltung nur zum elastisch gestreuten Anteil beitragen und sind im Folgenden zu vernachlässigen. Es ist nun im Rahmen der dielektrischen Theorie möglich, den winkelaufgelösten Energieverlust zu bestimmen (siehe [28]). Das Elektron als externe Störung soll dabei rein klassisch und nicht-relativistisch behandelt werden. Es bewegt sich mit einer hohen kinetischen Energie von etwa  $E_0 \approx 100$  keV auf einer klassischen Bahn mit dem Impuls  $m\mathbf{v}$  durch den Festkörper ( $v \ll c$ ). Wird das Elektron dabei an einem der schwach gebundenen Valenzelektronen oder Quasiteilchen gestreut, so gibt es an dieses die Energie  $E$  und den Impuls  $\mathbf{q}$  ab. Der Bahnkurve wird sich dabei nur sehr wenig ändern ( $E \approx 10$  eV,  $\theta \approx 1$  mrad) und es bedarf einer sehr hohen Energie- und Winkelauflösung, um die Abweichung trotzdem festzustellen. Der Impulsübertrag  $\mathbf{q}$  erfolgt dabei fast senkrecht zum Anfangsimpuls  $m\mathbf{v}$ . Zur Vermeidung von Mehrfachstreuungen werden in Transmission meist sehr dünne Proben untersucht.

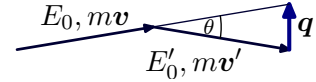


Abb. 2.1: AR-EELS

### Dielektrische Theorie

Im Rahmen der dielektrischen Theorie erzeugt das klassische, nicht-relativistische Elektron mit der zugehörigen Stromdichte

$$\mathbf{j}^e(\mathbf{r}, t) = -e\mathbf{v}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{v}t) \quad \longleftrightarrow \quad \mathbf{j}^e(\mathbf{q}, \omega) = -(2\pi)^{-3}e\mathbf{v}\delta(\mathbf{q}\mathbf{v} - \omega) \quad (2.16)$$

ein externes elektrisches Feld  $\mathbf{E}^e$ . Der so gestörte Kristall reagiert mit einem induzierten Feld  $\mathbf{E}^i$ , gegen das das Elektron auf seinem Weg Arbeit verrichten muss. Nach Stolz [28] beträgt die zeitgemittelte irreduzible Energieänderung des externen Elektrons:

$$\overline{\frac{dQ_{\text{irr}}}{dt}} = e \int d\mathbf{r} \overline{\mathbf{j}^e \cdot \mathbf{E}^t}. \quad (2.17)$$

Mit Gl. (2.9) und der Wellengleichung  $\mathbf{E}^e(\mathbf{q}, \omega) = i\omega\mu_0\mathcal{O}^{-1}\mathbf{j}^e(\mathbf{q}, \omega)$  findet man nun

$$\mathbf{E}^t = (\hat{1} - \mu_0\mathcal{O}^{-1}\chi)(\mathcal{O}^{-1}i\omega\mu_0\mathbf{j}^e). \quad (2.18)$$

Dabei ist die Green-Funktion  $\mathcal{O}^{-1}$  im Falle nicht zu schneller Elektronen allein durch ihren longitudinalen Anteil bestimmt, da mit Gl. (2.16) in diesem Fall  $\omega = \mathbf{q}\mathbf{v}$  gilt:

$$q_0 = \frac{\omega}{c} = \frac{\mathbf{v}\mathbf{q}}{c} \ll \frac{v}{c}q \ll q \xrightarrow{(2.15)} \mathcal{O}^{-1}(\mathbf{q}, \omega = \mathbf{q}\mathbf{v}) \approx \mathcal{O}_L^{-1} = -\frac{c^2}{\omega^2} \frac{\mathbf{q}}{q^2}. \quad (2.19)$$

Retardierungseffekte bzw. transversale Felder spielen folglich keine Rolle. Insbesondere ist dabei der Energieverlust allein durch die longitudinal-longitudinale Komponente des Tensors  $\chi$  bestimmt. Man definiert<sup>1</sup> für diese Komponenten von  $\chi$  und  $\pi$  [24]:

$$e^2 \chi_{LL}(\mathbf{q}\mathbf{q}', \omega) \equiv \frac{1}{\omega^2} \mathbf{q} \cdot \chi(\mathbf{q}\mathbf{q}', \omega) \cdot \mathbf{q}' = \frac{\delta \rho^i(\mathbf{q})}{\delta \varphi^e(\mathbf{q}')} \quad \text{und analog} \quad e^2 \pi_{LL} = \frac{\delta \rho^i}{\delta \varphi^t} \quad (2.20)$$

sowie für die (inverse) dielektrische Funktion  $\varepsilon$  bzw.  $\varepsilon^{-1}$

$$\varepsilon_{LL}(\mathbf{q}\mathbf{q}', \omega) \equiv \frac{1}{q^2} \mathbf{q} \cdot \varepsilon(\mathbf{q}\mathbf{q}', \omega) \cdot \mathbf{q}' = \frac{\delta \varphi^e(\mathbf{q})}{\delta \varphi^t(\mathbf{q}')} \quad \text{und analog} \quad \varepsilon_{LL}^{-1} = \frac{\delta \varphi^t(\mathbf{q})}{\delta \varphi^e(\mathbf{q}')} \quad (2.21)$$

Der Zusammenhang mit den Funktionalableitungen der Ladungsdichte  $\rho$  bzw. des Potentials  $\varphi$  ergibt sich dabei mit der Kontinuitätsgl. (2.2) und der Definition aus Gl. (2.5). Der Energieverlust kann nun mit Gl. (2.17) und (2.18) geschrieben werden als [25, 30]:

$$\frac{dQ_{\text{irr}}}{dt} = \frac{e^2}{2\pi^2} \int d\mathbf{q} \frac{\mathbf{q}\mathbf{v}}{q^2} \text{Im} \{ -\varepsilon_{LL}^{-1}(\mathbf{q}\mathbf{q}, \omega = \mathbf{q}\mathbf{v}) \}. \quad (2.22)$$

Die Verlustfunktion  $\text{Im} \{ -\varepsilon_{LL}^{-1} \}$  bestimmt also den impulsabhängigen Energieverlust.

## Streutheorie

Unabhängig von der vorhergehenden Rechnung kann der Energieverlust eines Elektrons auch im Rahmen der van-Hove-Streutheorie berechnet werden. Mit der ersten Born-Näherung vernachlässigt man erneut die Rückwirkung auf das externe Elektron.

Der so bestimmte Wirkungsquerschnitt ist proportional zum *dynamischen Strukturfaktor*  $S(\mathbf{q}, \omega)$ , d. h. zur Fouriertransformierten der Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion [31]:

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int dt e^{-i\omega t} \langle \hat{n}_{\mathbf{q}}(t) \hat{n}_{\mathbf{q}}(0) \rangle = \frac{q^2}{4\pi^2 e^2} \text{Im} \{ -\varepsilon_{LL}^{-1}(\mathbf{q}\mathbf{q}, \omega) \}, \quad (2.23)$$

wobei  $\langle \dots \rangle$  die quantenmechanische Mittelung der Dichteoperatoren  $\hat{n}$  bezeichnet. Der dynamische Strukturfaktor ist auf das Engste mit der Verlustfunktion verwandt.

### 2.1.5 Longitudinaler Response in Kristallen

Bisher wurden allgemein inhomogene Systeme untersucht. In Kristallen führt aber die Translationssymmetrie mit einem beliebigen Gittervektor  $\mathbf{R}$  zu einer Vereinfachung der Antwortfunktion  $H$  aus Gl. (2.4). So gilt nach Anhang A.2.2 im Fourierraum:

$$H(\mathbf{q}\mathbf{q}', \omega) \xrightarrow[\mathbf{q}=\mathbf{k}+\mathbf{G}]{\text{Kristallsymmetrie}} H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) = H(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}', \omega). \quad (2.24)$$

<sup>1</sup>Die Ladung  $e$  zieht man heraus, da später die Dichte  $n$  anstelle der Ladungsdichte  $\rho$  verwendet wird.

D. h. alle Antwortfunktionen, wie  $\varepsilon^{-1}$ ,  $\chi$  und  $\pi$  können im reziproken Raum als unendliche Matrizen zum reduzierten Impulsübertrag  $\mathbf{k}$  betrachtet werden. Eine Integration über  $\mathbf{q}$  wird damit zu einer einfachen Summation über alle reziproken Gittervektoren  $\mathbf{G}$ . Die Dyson–Gleichung (2.13) lautet damit (mit Summenkonvention):

$$\chi_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}\omega) = \pi_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}\omega) - \sum_{\mathbf{G}''} \pi_{\mathbf{G}\mathbf{G}''}^{\alpha\mu}(\mathbf{k}\omega) \left( \mu_0 \mathcal{O}_{\mu\nu, \mathbf{G}''}^{-1}(\mathbf{k}\omega) \right) \chi_{\mathbf{G}''\mathbf{G}'}^{\nu\beta}(\mathbf{k}\omega). \quad (2.25)$$

### Dyson–Gleichung für longitudinale Größen

Zur Berechnung des Verlustspektrums reicht es aus, die longitudinale Antwortfunktion zu kennen. Man interessiert sich daher auch nur für die longitudinale Dyson–Gleichung. Mit den Definitionen (2.20) und (2.21) gewinnt man zunächst aus Gl. (2.11) die folgenden wichtigen Beziehungen, wobei  $v(\mathbf{q}) = e^2/\varepsilon_0 q^2$  dem Coulomb–Potential entspricht:

$$\varepsilon_{\text{LL}} = \hat{1}_{\text{LL}} - v\pi_{\text{LL}}, \quad \varepsilon_{\text{LL}}^{-1} = \hat{1}_{\text{LL}} + v\chi_{\text{LL}}. \quad (2.26)$$

Sie gelten allgemein in inhomogenen Systemen. In analoger Weise kann auch die Dyson–Gleichung (2.25) auf den Unterraum der longitudinalen Felder projiziert werden:

$$\chi_{\text{LL}} = \pi_{\text{LL}} + \pi_{\text{LL}} v \chi_{\text{LL}}, \quad (2.27)$$

Allerdings ist das nur möglich, wenn zusätzlich  $\mathcal{O}^{-1}(\mathbf{k} + \mathbf{G}'') \approx \mathcal{O}_{\text{LL}}^{-1}(\mathbf{k} + \mathbf{G}'')$  angenommen werden darf. In Kristallen und für Impulsüberträge  $\mathbf{q} = \mathbf{k}$  innerhalb der ersten Brillouin–Zone ist das nach Gl. (2.19) mit  $q_0 \ll q = |\mathbf{k}| < |\mathbf{q} + \mathbf{G}''|$  auch immer erfüllt. Bei größeren Impulsüberträgen  $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{Q}$  kann jedoch diese Ungleichung für bestimmte Komponenten verletzt sein: Für  $\mathbf{G}'' = -\mathbf{Q}$  gilt nämlich  $q > |\mathbf{q} + \mathbf{G}''| = |\mathbf{k}|$ .

*Bei größeren Impulsüberträgen können also auch transversale Felder (mit großen Wellenlängen) durchaus eine Rolle für das Energieverlust–Spektrum spielen!*

### 2.1.6 Makroskopischer Response in Kristallen

Häufig wird die Wechselwirkung zwischen den elektromagnetischen Feldern und einem Kristall nicht mit der mikroskopischen Antwortfunktion  $H(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}')$  selbst, sondern mittels einer einfacheren effektiven Funktion  $\bar{H}(\mathbf{q})$  beschrieben, die nur von einem Wellenvektor abhängt. Sie beschreibt dann den Response eines effektiven, homogenen Mediums (siehe Anhang A.2.2). Es soll nun untersucht werden, in welchen Fällen diese Umformulierung exakt möglich ist [24].

Dazu betrachtet man die Störung des Kristalls mit einem langwelligen monochromatischen äußeren Feld  $g$ , das durch den Wellenvektor  $\mathbf{q} = \mathbf{k}$  (innerhalb der ersten Brillouin–Zone) und die Frequenz  $\omega$  beschrieben ist. Seine Antwort  $f$  enthält dann offenbar auch Moden zu den Wellenvektoren  $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ :

$$g(\mathbf{k} + \mathbf{G}') = g(\mathbf{k}) \delta_{\mathbf{G}'\mathbf{0}}, \quad f(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \sum_{\mathbf{G}'} H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) g(\mathbf{k}) \delta_{\mathbf{G}'\mathbf{0}} = H_{\mathbf{G}\mathbf{0}}(\mathbf{k}) g(\mathbf{k}). \quad (2.28)$$

Diese zusätzlichen hochfrequenten Moden werden durch die Nebendiagonal-Elemente  $H_{\mathbf{G}\mathbf{0}}$  beschrieben und entsprechen Feldern mit mikroskopischen Oszillationen. Da sie jedoch den Kristall nicht verlassen können (dazu müsste die Frequenz im Vakuum gleich  $\omega$  sein, also  $\omega/c = |\mathbf{k}| = |\mathbf{k} + \mathbf{G}|$ ), reicht zur Beschreibung des Responses *außerhalb* des Kristalls allein das Matrixelement  $H_{\mathbf{0}\mathbf{0}}(\mathbf{k})$  aus. Für langwellige äußere Felder kann der Kristall also mit der sogenannten *makroskopischen Responsefunktion*

$$\bar{H}_{\mathbf{0}}(\mathbf{k}) \equiv H_{\mathbf{0}\mathbf{0}}(\mathbf{k}) \quad (2.29)$$

und damit tatsächlich als effektives homogenes Medium beschrieben werden. Dies ist völlig analog zur Einführung der makroskopischen Maxwell-Gleichungen, die sich aus den mikroskopischen Gl. (2.1) ergeben, indem man alle Felder über der Elementarzelle des Kristalls räumlich mittelt.

Diese Aussagen gelten aber nur für echte Responsefunktionen, also z. B. für die inverse longitudinale dielektrische Funktion  $\bar{\varepsilon}_{\text{LL}}^{-1}$ . Die dielektrische Funktion  $\varepsilon_{\text{LL}}$  selbst beschreibt dagegen nach Gl. (2.5) die Antwort auf das totale Feld  $\mathbf{E}_{\text{L}}^{\text{t}}$ , welches im Kristall auch die beschriebenen mikroskopischen Komponenten zu den Wellenvektoren  $\mathbf{k} + \mathbf{G}$  enthält und damit *nicht* mehr monochromatisch ist. Es gilt vielmehr

$$\bar{\varepsilon}_{\text{LL}}(\mathbf{k}\omega) \equiv \frac{1}{\bar{\varepsilon}_{\text{LL}}^{-1}(\mathbf{k}\omega)} = \frac{1}{(\varepsilon_{\text{LL}}^{-1}(\mathbf{k}\omega))_{\mathbf{0}\mathbf{0}}}, \quad \text{da} \quad \bar{\varepsilon}_{\text{LL}}^{-1}(\mathbf{k}\omega) \equiv (\varepsilon_{\text{LL}}^{-1}(\mathbf{k}\omega))_{\mathbf{0}\mathbf{0}}. \quad (2.30)$$

Dieser wichtige Zusammenhang zwischen der mikroskopischen und der makroskopischen dielektrischen Funktion wurde erstmalig von Adler [32] und Wiser [33] angegeben. Die Definition von  $\bar{\varepsilon}_{\text{LL}}^{-1}$  lässt sich auch auf größere Wellenvektoren  $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{Q}$  ausdehnen

$$\bar{\varepsilon}_{\text{LL}}^{-1}(\mathbf{k} + \mathbf{Q}, \omega) \equiv (\varepsilon_{\text{LL}}^{-1}(\mathbf{k}\omega))_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}} \quad (2.31)$$

und taucht gerade in der Energieverlust-Funktion aus Gl. (2.22) auf. Dagegen bestimmt  $\text{Im}\{\bar{\varepsilon}_{\text{LL}}(\mathbf{k})\}$  für  $k \rightarrow 0$  die Absorption von Licht [25].

## Lokalfeldeffekte

Setzt man die makroskopische dielektrische Funktion dagegen in der (falschen) Weise als

$$\bar{\varepsilon}_{\text{LL}}^{\text{NLF}}(\mathbf{k}\omega) \equiv (\varepsilon_{\text{LL}}(\mathbf{k}\omega))_{\mathbf{0}\mathbf{0}}, \quad (2.32)$$

so vernachlässigt man alle mikroskopischen, hochfrequenten Komponenten im Gesamtfeld  $\mathbf{E}_{\text{L}}^{\text{t}}$ . Der Kristall wird damit auch mikroskopisch als homogenes System behandelt und die Nebendiagonal-Elemente in  $\varepsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$  werden ignoriert, kurz: man vernachlässigt alle *Lokalfeldkorrekturen* (NLF).

Damit ist  $\bar{\varepsilon}_{\text{LL}}^{\text{NLF}}$  höchstens eine Näherung für die makroskopische dielektrische Funktion  $\bar{\varepsilon}_{\text{LL}}$  in quasi-homogenen Systemen, dafür aber auch erheblich einfacher zu berechnen: *Ohne* Lokalfeldkorrekturen reicht ein einziges Matrixelement  $(\varepsilon_{\text{LL}})_{\mathbf{0}\mathbf{0}}$  zur Berechnung der Verlustfunktion  $\text{Im}\{-1/\bar{\varepsilon}_{\text{LL}}\}$ . *Mit* Lokalfeldeffekten benötigt man dagegen die gesamte Matrix für die Inversion in Gl. (2.30) bzw. zumindest eine genügend große Untermatrix (vgl. Anhang B.2).

Es ist interessant zu bemerken, dass Lokalfeldeffekte in der Dyson–Gleichung (2.27) durch die mikroskopischen Komponenten der Coulomb–Wechselwirkung

$$\bar{v}_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) = \begin{cases} 0 & \mathbf{G} = \mathbf{0} \\ v_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) & \mathbf{G} \neq \mathbf{0} \end{cases} \quad (2.33)$$

hervorgerufen werden [34].

## 2.2 Zeitabhängige Dichtefunktional–Theorie (TDDFT)

Im Rahmen der zeitabhängigen Dichtefunktional–Theorie ist es nun möglich, die longitudinale Suszeptibilität  $\chi_{\text{LL}}$  quantenmechanisch zu bestimmen. Diese von Runge, Gross und Kohn 1984/85 eingeführte Theorie kann als Verallgemeinerung der Dichtefunktional–Theorie aus Kapitel 1 für eine zeitabhängige, longitudinale äußere Störung  $\varphi^e$  verstanden werden [35, 36]. Die ersten Rechnungen wurden dabei bereits 1980 von Zangwill und Soven [37] durchgeführt. Eine aktuelle Übersicht zur TDDFT ist z. B. in [38] zu finden. Für die folgende knappe Darstellung wurde u. a. das Skript [9] verwendet. Da nun ausschließlich longitudinale Größen betrachtet werden, kann man den dazugehörigen Index z. B. in  $\chi_{\text{LL}}$  im Folgenden weglassen.

### 2.2.1 Das zeitabhängige Vielteilchenproblem

Als Ausgangspunkt dient die *zeitabhängige* Schrödinger–Gleichung

$$i\hbar\partial_t |\Psi(t)\rangle = H_t |\Psi(t)\rangle \quad \text{zum Anfangswert } |\Psi(t_0)\rangle = |\Psi_0\rangle, \quad (2.34)$$

welche die Evolution des Vielteilchenzustandes  $|\Psi(t)\rangle$  im externen, skalaren, zeitabhängigen Potential  $\varphi^e(t)$  ausgehend vom Anfangszustand  $|\Psi(t_0)\rangle$  beschreibt. Wie in Abschnitt 1.1 trennt man dabei das System der Elektronen von dem der Kerne und vernachlässigt sowohl Spineffekte, als auch transversale Wechselwirkungen. Der zeitabhängige Operator  $H_t$  entspricht also dem Hamiltonian des elektronischen Problems

$$H_t = T + V_t + U = H + V_t^e, \quad V_t = V_{\{\mathbf{R}_\alpha\}} + V_t^e, \quad V_t^e = \sum_{i=1}^{N_e} e\varphi^e(\mathbf{r}_i, t) \quad (2.35)$$

und setzt sich gerade aus dem stationären *Coulomb–Hamiltonian*  $H$  des ungestörten Systems aus Gl. (1.2) sowie einer zeitabhängigen Störung mit  $\varphi^e$  zusammen. Analog ist der zugehörige Ein–Teilchen–Operator in zweiter Quantisierung wie in Gl. (1.10) gegeben

$$h_t(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m} + v_t, \quad v_t = v(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}\}) + v_t^e, \quad v_t^e(\mathbf{r}t) = e\varphi^e(\mathbf{r}t).$$

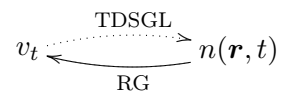
### 2.2.2 Grundlagen der TDDFT

Wie auch in der Dichtefunktional–Theorie kann nun von der Wellenfunktion  $|\Psi(t)\rangle$  zur Dichte  $n(t)$  als Grundzustandsvariable übergegangen und die Schrödinger–Gleichung durch ein Extremal–Prinzip ersetzt werden.

## Die zeitabhängige Dichte als Variable

**Satz 2.1** (Runge und Gross I, 1984, [35]). *Die zeitabhängige Grundzustandsdichte  $n(\mathbf{r}t)$  eines Systems von wechselwirkenden Elektronen hängt eineindeutig mit dem externen, zeitabhängigen Potential  $v_t(\mathbf{r}t)$  zusammen.*

Allerdings wird dabei zusätzlich vorausgesetzt, dass sich das System zum Anfangszeitpunkt  $t_0$  immer im gleichen Zustand  $|\Psi_0\rangle$  befindet (z. B. im Grundzustand) und die externe Störung  $v_t$  bei  $t_0$  in eine Taylor-Serie entwickelt werden kann. Insbesondere ist also ein adiabatisches Einschalten der äußeren Störung nicht möglich [39].



Das Potential  $v_t$  ist auch nur bis auf eine zeitabhängige Konstante  $c(t)$  und die Wellenfunktion  $\Psi[n]$  damit bis auf eine zeitabhängige Phase festgelegt. Diese ist allerdings unwichtig bei der Berechnung von Erwartungswerten  $O[n](t) = \langle \Psi(t), [n] | O | \Psi(t), [n] \rangle$ , die folglich Funktionale der Dichte sind.

## Das Prinzip der kleinsten Wirkung

Die zeitabhängige Dichte  $n(\mathbf{r}t)$  kann nicht mehr über die Minimierung eines Energiefunktional bestimmt werden. Vielmehr führt man wie in der Mechanik die *Wirkung*

$$\mathcal{A}[n] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi(t) | i\hbar \partial_t - H_t | \Psi(t) \rangle = \mathcal{B}[n] + \int_{t_0}^{t_1} dt \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}t) v_t(\mathbf{r}t) \quad (2.36)$$

als Funktional der Dichte ein<sup>2</sup> und spaltet analog zu Abschnitt 1.2 das *universelle* Funktional  $\mathcal{B}[n]$  ab. Die Schrödinger-Gleichung (2.34) impliziert dann

**Satz 2.2** (Runge und Gross II, 1984, [35]).

*Mit einem gegebenen Anfangszustand  $|\Psi_0\rangle$  ist das Wirkungsfunktional  $\mathcal{A}[n]$  für die zum externen Potential  $v_t^0$  gehörende Dichte  $n_0(\mathbf{r}t)$  stationär:  $[\delta \mathcal{A}[n] / \delta n(\mathbf{r}t)]_{n_0} = 0$ .*

## Kohn–Sham–Formalismus

Gross und Kohn [36] konnten 1985 zeigen, dass sich auch das zeitabhängige Vielteilchensystem formal auf ein System nicht-wechselwirkender Kohn–Sham–Teilchen mit gleicher Dichte  $n(\mathbf{r}t)$  abbilden lässt. Völlig analog zu Abschnitt 1.2.4 erhält man die *zeitabhängigen Kohn–Sham–Gleichungen* für die Ein-Teilchen-Wellenfunktionen  $|\phi_\lambda^{\text{KS}}(\mathbf{r}t)\rangle$

$$i\hbar \partial_t |\phi_\lambda^{\text{KS}}(\mathbf{r}t)\rangle = \left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_S \right) |\phi_\lambda^{\text{KS}}(\mathbf{r}t)\rangle, \quad n(\mathbf{r}t) = \sum_{\lambda=1}^{N_e} |\phi_\lambda^{\text{KS}}(\mathbf{r}t)|^2. \quad (2.37)$$

<sup>2</sup>Dabei treten zwei Schwierigkeiten mit dieser Definition auf: (i) abgeleitete Responsefunktionen sind nämlich nicht kausal und (ii) die Randbedingungen der Variation sind nicht unabhängig voneinander. Beide Probleme wurden 1998 von van Leeuwen [40] gelöst.

Die Dichte  $n(\mathbf{r}t)$  stimmt mit der des wechselwirkenden Systems überein, wenn

$$v_S[n](\mathbf{r}t) = v_t[n] + v_H[n] + v_{XC}[n], \quad v_{XC}(\mathbf{r}t) \equiv \frac{\delta \mathcal{A}_{XC}}{\delta n(\mathbf{r}t)}, \quad (2.38)$$

wobei  $\mathcal{A}_{XC}$  dem unbekannten Anteil von Austausch und Korrelation entspricht.

### Adiabatische Lokaldichte–Approximation (ALDA)

Für das Austausch–Korrelations–Potential  $v_{XC}$  muss eine sinnvolle Näherung gefunden werden. Eine einfache Möglichkeit ist dabei die sogenannte *adiabatische* Approximation

$$v_{XC}^{\text{adiabatic}}[n](\mathbf{r}t) = v_{XC}^{\text{DFT}}[n](\mathbf{r})|_{n=n(\mathbf{r}t)} \quad (2.39)$$

in der zu jedem Zeitpunkt  $t$  das Funktional der Grundzustandsenergie  $v_{XC}^{\text{DFT}}[n]$  aus Gl. (1.19) für die momentane Dichteverteilung  $n(\mathbf{r}; t)$  berechnet wird.

Im Rahmen der häufig verwendeten adiabatischen Lokaldichte–Approximation (ALDA)

$$v_{XC}^{\text{ALDA}}[n](\mathbf{r}t) = \frac{d}{dn}(n\epsilon_{XC}(n))|_{n=n(\mathbf{r}t)} \quad (2.40)$$

wählt man für  $v_{XC}^{\text{DFT}}[n]$  gerade das LDA–Potential aus Gl. (1.21). Das ALDA–Funktional ist damit *lokal in Zeit und Ort*.

### 2.2.3 Lineare Dichte–Response–Theorie

Man betrachtet nun ein System, das sich am Anfang ( $t \leq t_0$ ) im Grundzustand  $|N\rangle$  mit der Dichte  $n_0$  befindet. Die entsprechenden KS–Wellenfunktionen  $|\varphi_\lambda^{\text{KS}}\rangle$  können mit Hilfe der DFT berechnet werden. Zur Zeit  $t_0$  wird dann eine kleine, zeitabhängige Störung  $v_t^e$  eingeschaltet, die eine Änderung der Dichte  $n$  bewirkt. Im Prinzip kann man mit den zeitabhängigen KS–Gleichungen (2.37) die Evolution der zeitabhängigen KS–Orbitale  $|\phi_\lambda^{\text{KS}}(t)\rangle$  und damit der Dichte  $n(t)$  aus dem Anfangszustand bei  $t_0$  berechnen.

Ist man aber nur am linearen Response interessiert, wird die Situation deutlich einfacher. Die gesuchte (longitudinale) Suszeptibilität

$$\chi(\mathbf{r}\mathbf{r}', t - t') \stackrel{(2.20)}{=} \frac{\delta \rho/e}{e \delta \varphi^e} \Big|_{\varphi^e=0} = \frac{\delta n(\mathbf{r}t)}{\delta v_t(\mathbf{r}'t')} \Big|_{v_t=v_t(t_0)} \quad (2.41)$$

kann nämlich mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie direkt aus der *Grundzustands*–Wellenfunktion  $|N\rangle$  berechnet werden. Mit der Störung  $V_t^e = e\hat{n}\varphi^e$  des stationären Coulomb–Hamiltonians  $H$  in Gl. (2.35) gilt nämlich für die retardierte (longitudinale) Suszeptibilität  $\chi$  nach der Kubo–Formel [41]:

$$\chi(\mathbf{r}\mathbf{r}', t - t') = -\frac{i}{\hbar} \theta(t - t') \langle N | [\hat{n}(t), \hat{n}(t')] | N \rangle = G_{nn}^{\text{ret}}. \quad (2.42)$$

Sie entspricht also dem Grundzustands–Erwartungswert des Dichte–Dichte–Kommutators und kann mit Hilfe des Kohn–Sham–Formalismus in zwei Schritten bestimmt werden:

1. Die Berechnung des Dichte–Dichte–Responses  $\chi^0$  für das nicht–wechselwirkende Kohn–Sham–System und
2. deren Verknüpfung mit der Suszeptibilität  $\chi$  des wechselwirkenden Systems.



## Kohn–Sham–Responsefunktion $\chi^0$

Mit dem Einschalten der äußeren Störung  $v_t^e$  zur Zeit  $t_0$  ändert sich auch das zugeordnete effektive Kohn–Sham–Potential  $v_S$  aus Gl. (2.38) und damit die Dichte  $n$ . Die entsprechende Dichte–Responsefunktion der Kohn–Sham–Teilchen ist analog zu Gl. (2.42) als

$$\chi^0 = \frac{\delta n}{\delta v_S} = -\frac{i}{\hbar} \theta(t - t') \langle \varphi_1^{\text{KS}} \dots \varphi_N^{\text{KS}} | [\hat{n}(t), \hat{n}(t')] | \varphi_1^{\text{KS}} \dots \varphi_N^{\text{KS}} \rangle \quad (2.43)$$

gegeben, wobei  $|\dots\rangle^{(-)}$  den antisymmetrisierten Viel–Teilchen–Zustand aus Gl. (1.4) zu den Ein–Teilchen–Wellenfunktionen  $|\varphi_\lambda^{\text{KS}}\rangle$  des Kohn–Sham–Systems bezeichnet. Die KS–Zustände sind aus der DFT–Rechnung bekannt und entsprechen in *Kristallen* Bloch–Zuständen  $|\varphi_{n,\mathbf{p}}^{\text{KS}}\rangle$  zum Wellenvektor  $\mathbf{p}$  und Bandindex  $n$ . Es gilt im Fourier–Raum

$$\chi^0(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}'; \omega) = \frac{1}{V} \sum_{n,n',\mathbf{p}} \frac{(f_{n,\mathbf{p}} - f_{n',\mathbf{p}+\mathbf{k}}) \tilde{\rho}_{nn'\mathbf{p}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \tilde{\rho}_{nn'\mathbf{p}}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}')}{\hbar\omega - (\epsilon_{n',\mathbf{p}+\mathbf{k}}^{\text{KS}} - \epsilon_{n,\mathbf{p}}^{\text{KS}}) + i0^+} \quad (2.44)$$

mit den Polarisations–Matrizen

$$\tilde{\rho}_{nn'\mathbf{p}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \langle \varphi_{n,\mathbf{p}}^{\text{KS}} | e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} | \varphi_{n',\mathbf{p}+\mathbf{k}}^{\text{KS}} \rangle. \quad (2.45)$$

Dabei bezeichnen  $\epsilon^{\text{KS}}$  und  $f$  die Energie bzw. die Besetzungszahl (zwischen 0 und 2) des jeweiligen KS–Zustandes und  $V$  das Volumen des Kristalls. Die Wellenvektoren  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{p}$  sind auf die erste Brillouin–Zone beschränkt.

Für Diagonalelemente  $\mathbf{G} = \mathbf{G}'$  entspricht Gl. (2.44) der *Ehrenreich–Cohen–Formel* [42].

## Dyson–Gleichung der TDDFT

Die beiden Responsefunktionen des Kohn–Sham–Systems  $\chi^0$  und der wechselwirkenden Teilchen  $\chi$  sind über das Potential  $v_S$  aus Gl. (2.38) wie folgt miteinander verknüpft:

$$\chi = \frac{\delta n}{\delta v_t} = \frac{\delta n}{\delta v_S} \frac{\delta v_S}{\delta v_t} = \chi^0 \frac{\delta(v_t + v_H + v_{\text{XC}})}{\delta v_t} = \chi^0 \left[ \hat{1} + \left( \frac{\delta v_H}{\delta n} + \frac{\delta v_{\text{XC}}}{\delta n} \right) \frac{\delta n}{\delta v_t} \right]$$

und man erhält die folgende Dyson–artige Gleichung (*Dyson–like screening equation*)<sup>3</sup>

$$\chi = \chi^0 + \chi^0 (v + f_{\text{XC}}) \chi, \quad v = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r - r'|}, \quad f_{\text{XC}} \equiv \frac{\delta v_{\text{XC}}}{\delta n}. \quad (2.46)$$

Die Funktionalableitung des Hartree–Terms  $v_H$  aus Gl. (1.13) entspricht dabei dem Coulomb–Potential  $v$ , die von  $v_{\text{XC}}$  dem unbekannten *Austausch– und Korrelationskernel*  $f_{\text{XC}}$ . Mit der Dyson–Gleichung (2.27) aus Abschnitt 2.1.5 lässt sich auch direkt eine Beziehung zwischen der Polarisierbarkeit  $\pi$  und  $\chi^0$  ableiten (vgl. Anhang B.1):

$$\pi \stackrel{\text{(B.5)}}{=} \chi^0 + \chi^0 f_{\text{XC}} \pi. \quad (2.47)$$

<sup>3</sup>Sie entspricht der Bethe–Salpeter–Gleichung für Zwei–Punkt–Funktionen [38].

Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 besprochen ist für  $f_{\text{XC}}$  eine sinnvolle Näherung zu finden. In dieser Diplomarbeit wurde vorwiegend die *Random-Phase-Approximation* verwendet:

$$\text{RPA:} \quad f_{\text{XC}} = 0 \quad \longrightarrow \quad \pi = \chi^0, \quad \varepsilon \stackrel{(2.26)}{=} \hat{1} - v\chi^0. \quad (2.48)$$

Die Paarwechselwirkung wird dabei komplett durch ein effektives Ein-Teilchen-Potential ersetzt, womit die zeitabhängige Dichtefunktional-Theorie eigentlich gar nicht mehr benötigt wird. Im Rahmen der adiabatischen Lokaldichte-Approximation werden Austausch und Korrelation *lokal* in Ort und Zeit berücksichtigt:

$$\text{ALDA:} \quad f_{\text{XC}}(\mathbf{r}t; \mathbf{r}'t') \stackrel{(2.40)}{=} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\delta(t - t') \frac{d^2}{dn^2} (n\epsilon_{\text{XC}}(n))_{n=n(\mathbf{r}t)} \quad (2.49)$$

Der Vergleich mit dem Experiment zeigt, dass die ALDA-Näherung im Falle von Energieverlust-Spektren sehr gute Ergebnisse liefert und oft sogar RPA-Rechnungen ausreichen. Bei der Beschreibung der optischen Absorption in ausgedehnten Systemen (wie Silizium) versagt dagegen die ALDA-Näherung und es werden kompliziertere Kernel notwendig (vgl. [38]).

## 2.2.4 Zusammenfassung

Das Energieverlust-Spektrum kann wie folgt in 4 Schritten bestimmt werden [43]:

1. **Grundzustandsrechnung** im Rahmen der Dichtefunktional-Theorie. Es werden die Kohn-Sham-Wellenfunktionen  $|\varphi_{n,\mathbf{p}}^{\text{KS}}\rangle$  und zugehörige Energien  $\epsilon_{n,\mathbf{p}}^{\text{KS}}$  für ausreichend viele k-Punkte  $\mathbf{p}$  und Bänder  $n$  bestimmt (siehe Abschnitt 1.2.4).
2. **Die Kohn-Sham-Responsefunktion**  $\chi^0$  kann mit Gl. (2.44) für endlich viele Matrixelemente  $\chi_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^0$  berechnet werden (`npwmat`).
3. **Die Suszeptibilität**  $\chi$  des wechselwirkenden Systems wird mit Hilfe der Dyson-Gleichung (2.46) bestimmt:  $\chi = (\hat{1} - \chi^0(v + f_{\text{XC}}))^{-1}\chi^0$ . Für den Kernel  $f_{\text{XC}}$  muss eine passende Approximation gewählt werden, z. B. RPA oder ALDA.
4. **Das Elektronen-Energieverlust-Spektrum** zum Impulsübertrag  $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{Q}$  ist dann über die inverse mikroskopische dielektrische Funktion  $\varepsilon^{-1} = \hat{1} + v\chi$  aus Gl. (2.26) gegeben als  $\text{Im}\{-\varepsilon_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}}^{-1}(\mathbf{k}\omega)\} = \text{Im}\{-1/\bar{\varepsilon}\}$  (siehe Gl. (2.22) und (2.30)).

Explizit ergibt sich für die makroskopische dielektrische Funktion in RPA:

$$1/\bar{\varepsilon}(\mathbf{q}\omega) \stackrel{(2.31)}{=} (\varepsilon^{-1}(\mathbf{k}\omega))_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}} \stackrel{(2.48)}{=} ((\hat{1} - v\chi^0)^{-1})_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}} \quad \text{mit LFE} \quad (2.50)$$

$$\bar{\varepsilon}^{\text{NLF}}(\mathbf{q}\omega) \stackrel{(2.32)}{=} (\varepsilon(\mathbf{k}\omega))_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}} \stackrel{(2.48)}{=} 1 - v_{\mathbf{Q}}\chi_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}}^0 \quad \text{ohne LFE} \quad (2.51)$$

wobei  $\chi^0$  durch die Ehrenreich-Cohen-Formel (2.44) gegeben ist.

## 2.3 Das Homogene Elektronengas

Bisher wurde der allgemeine Fall inhomogener Kristalle betrachtet und eine mikroskopische Theorie zur Berechnung des linearen Responses entwickelt. Die eingehenden Größen sind jedoch äußerst kompliziert. In diesem Kapitel soll nun der Kristall als *homogenes* System approximiert werden. Man vernachlässigt dabei alle Lokalfeldeffekte und der Unterschied zwischen der mikroskopischen und makroskopischen dielektrischen Funktion  $\varepsilon$  bzw.  $\bar{\varepsilon}$  verschwindet (vgl. Diskussion in Abschnitt 2.1.6).

### 2.3.1 Plasmonen

Von besonderem Interesse sind dabei die Eigenschwingungen des Systems, da sie in den Energieverlust-Spektren als starke Peaks in Erscheinung treten. Eine solche Resonanz tritt nach Gl. (2.5e) genau dann auf, wenn die dielektrische Funktion  $\varepsilon \rightarrow 0$  verschwindet bzw.  $\varepsilon^{-1}$  divergiert. In diesem Fall können bereits beliebig kleine externe Störungen  $\mathbf{E}^e$  endliche elektrische Felder  $\mathbf{E}^t$  im System hervorrufen.

Im Falle einer longitudinalen Anregung ( $\varepsilon_{LL} \rightarrow 0$ ) werden Oszillation der Elektronendichte um die Grundzustandsdichte  $n$  angeregt. Die Störung wirkt also nicht nur auf ein Einzelnes, sondern auf die Gesamtheit aller Elektronen und man spricht von einer kollektiven Anregung [44]. Die entsprechenden Normalmoden sind ebene longitudinale Wellen mit der Frequenz  $\omega$  sowie dem Wellenvektor  $\mathbf{q}$  und sie werden als (*Volumen-*)*Plasmonen* bezeichnet. Eine ausführliche Beschreibung wurde von Raether [45] gegeben.

### 2.3.2 Modellfunktionen

Selbst wenn Lokalfeldeffekte vernachlässigt werden ist eine Berechnung der dielektrischen Funktion nach der Ehrenreich–Cohen–Formel (2.44) für reale Systeme nur numerisch möglich. Für eine qualitative Diskussion der Resultate besser geeignet sind dagegen grobe, physikalisch anschauliche Modelle, die auch analytisch behandelt werden können. In diesem Abschnitt sollen deshalb einige solcher Modellfunktionen für  $\bar{\varepsilon}$  (eigentlich  $\bar{\varepsilon}^{\text{NLF}}$ ) beschrieben und daran die Eigenschaften von Plasmonen untersucht werden.

#### Drude–Modell

Ein rein klassisches Modell für die Oszillationen in einem homogenen Gas freier Elektronen wurde bereits von Drude angegeben. Man nimmt an, dass sich die Elektronen bis zur Stoßzeit  $\tau = 1/\eta$  ballistisch bewegen und dann ihre gesamte kinetische Energie verlieren. Beschränkt man sich auf langwellige äußere Störungen  $E^e = E_0 e^{-i\omega t}$ , erhält man in diesem Modell für die (inverse) dielektrische Konstante<sup>4</sup>

$$\bar{\varepsilon}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\eta}, \quad \text{Im}\{-1/\bar{\varepsilon}(\omega)\} = \frac{\omega_p^2 \omega \eta}{(\omega^2 - \omega_p^2)^2 + (\omega\eta)^2}, \quad (2.52)$$

wobei die Plasma-Frequenz des freien Elektronengases  $\omega_p^2 = \frac{e^2 n}{m\varepsilon_0}$  eingeführt wurde.

<sup>4</sup>Genau genommen muss zwischen der bisher verwendeten retardierten und der hier auftauchenden zeitgeordneten Responsefunktion unterschieden werden. Für  $\omega > 0$  stimmen jedoch beide überein.

Für kleine Dämpfungen  $\eta$  ist die Resonanzfrequenz der Oszillation also durch die Plasmafrequenz  $\omega_p$  gegeben ( $\bar{\varepsilon} = 0$ ) und wird in diesem Modell allein durch die Dichte  $n$  der Elektronen bestimmt. Berücksichtigt man die Dämpfung, so findet man in der Verlustfunktion einen Lorentz-förmigen Peak knapp unterhalb von  $\omega_p$ .

### Lindhard-Funktion

Im Drude-Modell wird nur der Grenzfall  $q \rightarrow 0$  betrachtet. Ist man dagegen an der *Plasmonendispersion*, d. h. der Abhängigkeit der Plasmonenfrequenz vom Wellenvektor  $\mathbf{q}$  interessiert, muss auch die räumliche Dispersion in der dielektrischen Konstanten berücksichtigt werden:  $\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega)$ . Die erste Berechnung von  $\bar{\varepsilon}(\mathbf{q}\omega)$  wurde von Lindhard angegeben und kann wie folgt aus der Ehrenreich-Cohen-Formel (2.44) abgeleitet werden (siehe z. B. [46]).

Man betrachtet die dielektrische Funktion in RPA-Näherung und ohne Lokalfeldeffekte (2.51) für ein Metall mit einem einzigen, nicht voll gefüllten Band. Es sind also nur *Intrabandübergänge*, jedoch keine *Interbandübergänge* möglich. Im homogenen Fall werden aus den Bloch-Zuständen ebene Wellen und die Polarisationsmatrizen aus Gl. (2.45) vereinfachen sich zu  $\tilde{\rho}_{nn'\mathbf{p}}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \delta_{nn'}\delta_{\mathbf{G}\mathbf{0}}$ . Man erhält so die Lindhard-Funktion:

$$\bar{\varepsilon}(\mathbf{q}\omega) = 1 - v\chi_{00}^0 = 1 - \frac{e^2}{\varepsilon_0 q^2} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}} \frac{f_{\mathbf{p}} - f_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}}{\hbar\omega - (\epsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{p}}) + i0^+}, \quad (2.53)$$

die man wegen der Symmetrie  $f_{\mathbf{p}} = f_{-\mathbf{p}}$ , und  $E_{\mathbf{p}} = E_{-\mathbf{p}}$  auch schreiben kann als [7]

$$\bar{\varepsilon}(\mathbf{q}\omega) = 1 - \frac{e^2}{\varepsilon_0 q^2} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}} \frac{2f_{\mathbf{p}}(\epsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{p}})}{(\hbar\omega + i0^+)^2 - (\epsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{p}})^2}. \quad (2.54)$$

Die impulsabhängige Plasmonenfrequenz  $\omega(q)$  kann nun als Nullstelle von  $\bar{\varepsilon}(\mathbf{q}\omega)$  berechnet werden. Man entwickelt dazu den Bruch für große Frequenzen  $\hbar\omega \gg (\epsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{p}})$ . In diesem Fall nimmt Gl. (2.54) eine Form an, die analog zur dielektrische Funktion von Drude (2.52) ist. Mit einer quadratische Dispersion  $\epsilon_{\mathbf{p}} = \frac{\hbar^2 p^2}{2m}$  im Rahmen der Effektive-Massen-Näherung sowie einer Besetzung  $f_{\mathbf{p}} = 2\Theta(k_F - p)$  aller Zustände bis zum Fermi-Wellenvektor  $k_F$  erhält man eine *quadratische* Plasmonendispersion:

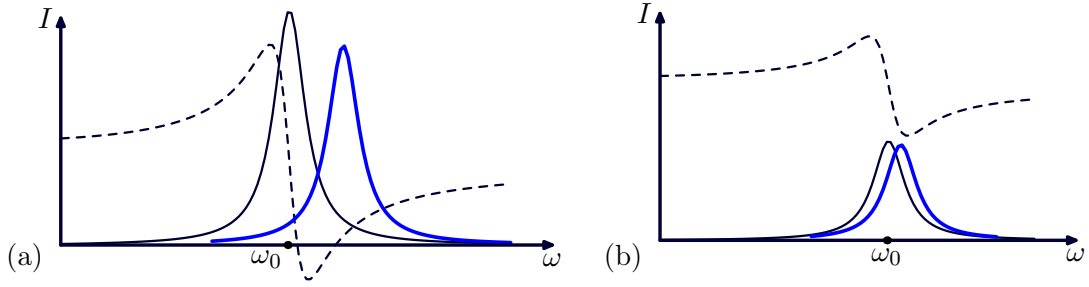
$$\omega^2(q) = \omega_p^2 \left\{ 1 + \frac{3}{5} \left( \frac{v_F q}{\omega_p} \right)^2 + O(q^4) \right\}, \quad v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{\hbar}{m} (2\pi^2 n)^{1/3}. \quad (2.55)$$

Dieses Resultat gilt dabei nur für große Frequenzen bzw. kleine Impulse  $q \ll \omega/v_F$ .

### Lorentz-Modell

Elektronenoszillationen sind aber nicht nur in Metallen, sondern auch in Isolatoren möglich. Die Elektronen sind dann nicht mehr frei beweglich und allein Interbandübergänge können zur dielektrischen Funktion beitragen.

Ein rein klassisches Modell wurde bereits von Lorentz vorgeschlagen. Er betrachtete die Elektronen als geladene Teilchen, die mit einer Feder an die Kernpositionen gebunden



**Abb. 2.2:** Zusammenhang zwischen  $\bar{\epsilon}$  und  $1/\bar{\epsilon}$  nach dem Lorentz-Modell. (a) Für hohe Plasma-Frequenzen  $\omega_p$  hat  $\text{Re}\{\bar{\epsilon}\}$  (gestrichelt) eine Nullstelle, bei der  $\text{Im}\{\bar{\epsilon}\}$  klein ist (schwarz, dünn). Dort findet man einen starken Plasmonenpeak in  $\text{Im}\{-1/\bar{\epsilon}\}$  (blau, fett). (b) Für kleine Plasma-Frequenzen  $\omega_p$  ist  $\text{Re}\{\bar{\epsilon}\} > 0$  und der Unterschied zwischen  $\text{Im}\{\bar{\epsilon}\}$  und  $\text{Im}\{-1/\bar{\epsilon}\}$  verschwindet.

sind. Diese Feder ist durch die Resonanzfrequenz  $\omega_0$  und die Dämpfung  $\eta$  charakterisiert. Man erhält in diesem Modell

$$\bar{\epsilon}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\omega\eta}, \quad \text{Im}\{-1/\bar{\epsilon}(\omega)\} = \frac{\omega_p^2 \omega \eta}{(\omega^2 - \omega_0^2 - \omega_p^2)^2 + (\omega\eta)^2}. \quad (2.56)$$

Für  $\omega_0 = 0$  findet man die Drude-Formel aus Gl. (2.52) wieder. Gegenüber den ungebundenen Elektronen wird die Plasmonenfrequenz  $\omega = (\omega_p^2 + \omega_0^2)^{1/2}$  also zu höheren Frequenzen verschoben.

Analog zu der Rechnung für die Lindhard-Funktion kann auch in diesem Fall eine Modellfunktion aus der Ehrenreich-Cohen-Formel abgeleitet werden. Ein Beispiel ist die dielektrische Funktion von Penn [47], die ebenfalls die Form (2.56) annimmt, wobei  $\hbar\omega_0 = E_G$  der Gap-Energie entspricht.

### 2.3.3 Eigenschaften von Plasmonen

#### Kollektive Anregungen vs. Ein-Teilchen-Anregungen

Im Rahmen der Random-Phase-Approximation und ohne Lokalfeldkorrekturen (2.51) ist die dielektrische Funktion  $\bar{\epsilon}$  nach Gl. (2.44) eine Summe von Intraband- und Interband-Übergängen. Resonante Ein-Teilchen-Anregungen tauchen als Peaks in  $\text{Im}\{\bar{\epsilon}\}$  auf, was im optischen Grenzfall  $q \rightarrow 0$  gerade dem Absorptions-Spektrum entspricht. Der Realteil  $\text{Re}\{\bar{\epsilon}\}$  beschreibt die Abschirmung der Elektronen [7].

Plasmonen sind aber als Nullstelle in  $\bar{\epsilon}$  definiert. Kollektive Anregungen tauchen damit als Peaks im Energieverlust-Spektrum  $\text{Im}\{-1/\bar{\epsilon}\}$  auf. Den Unterschied kann man mit Hilfe des Lorentz-Modells aus Gl. (2.56) veranschaulichen.

In Abb. 2.2a wurde eine große Plasma-Frequenz  $\omega_p$  angenommen. Man findet einen Peak in  $\text{Im}\{\bar{\epsilon}\}$  bei der Resonanzfrequenz  $\omega_0$  des einzelnen Elektrons sowie einen wohldefinierten Plasmonenpeak in  $\text{Im}\{-1/\bar{\epsilon}\}$ , der zu höheren Frequenzen verschoben ist. Ist die Plasma-Frequenz  $\omega_p$  dagegen so klein, dass es keine Nullstelle in  $\bar{\epsilon}$  mehr gibt, wird

die Verlustfunktion (evtl. bis auf eine Skalierung) identisch mit  $\text{Im}\{\bar{\varepsilon}\}$  (siehe Abb. 2.2b):

$$\text{Im}\{-1/\bar{\varepsilon}\} = \frac{\text{Im}\{\bar{\varepsilon}\}}{(\text{Re}\bar{\varepsilon})^2 + (\text{Im}\bar{\varepsilon})^2} \approx \frac{\text{Im}\{\bar{\varepsilon}\}}{(\text{Re}\bar{\varepsilon})^2} \quad \text{für } \text{Re}\bar{\varepsilon} \gg \text{Im}\bar{\varepsilon}. \quad (2.57)$$

Dieser Fall tritt z. B. in isolierten Systemen oder für große Impulsüberträge  $\mathbf{q}$  ein. In beiden Fällen konvergiert  $\bar{\varepsilon}$  gegen Eins und erfüllt damit die Bedingung aus Gl. (2.57). Diese Konvergenz ist am einfachsten im Rahmen der RPA-Näherung ohne Lokalfeldeffekte (2.51) zu sehen. Mit der Ehrenreich–Cohen–Formel (2.44) und dem Coulomb-Potential  $v \propto 1/q^2$  findet man nämlich folgende Skalierung

$$\bar{\varepsilon}^{\text{NLF}} - 1 = -v\mathbf{q}\chi_{\mathbf{q}\mathbf{q}}^0 \propto q^{-2}\Omega^{-1} \quad (2.58)$$

mit dem Volumen  $\Omega$  der Elementarzelle sowie dem Impulsübertrag  $\mathbf{q}$ . Ein ähnliches Verhalten kann auch mit Lokalfeldeffekten (2.50) gezeigt werden [34, Abschnitt 6.2].

Betrachtet man den Übergang von einem wechselwirkendem zu einem isolierten System indem man  $\Omega$  vergrößert, so wird sich der Plasmonenpeak also zu *tieferen* Frequenzen verschieben. Für isolierte Systeme ( $\Omega \rightarrow \infty$ ) stimmt dann im optischen Grenzfall das Absorptions-Spektrum  $\text{Im}\{\bar{\varepsilon}\}$  mit dem Energieverlust-Spektrum  $\text{Im}\{-1/\bar{\varepsilon}\}$  überein.

### Dämpfung von Plasmonen

Plasmonen besitzen eine endliche Lebensdauer, denn sie können durch die Anregung von Intra- oder Interbandübergängen einzelner Elektronen zerfallen.

Im Modell eines freien Elektronengases (nur Intrabandübergänge, quadratische Banddispersion) können Plasmonen ihre Energie  $\hbar\omega$  und ihren Impuls  $\mathbf{q}$  an ein einzelnes Elektron mit dem Anfangsimpuls  $\mathbf{k}_i$  übertragen und ein Elektron–Loch–Paar anregen. Bei diesem Prozess muss sowohl Energie- als auch Impulserhaltung gelten und es folgt:

$$\hbar\omega(q) \stackrel{!}{=} \Delta E = \frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k}_i + \mathbf{q})^2 - \frac{\hbar^2}{2m}k_i^2 = \frac{\hbar^2}{2m}(q^2 + 2\mathbf{q}\cdot\mathbf{k}_i)^2. \quad (2.59)$$

Wegen der Besetzung aller Elektronenzustände bis zur Fermi-Energie bei  $T = 0$  muss  $|\mathbf{k}_i| \leq k_F$  sowie  $|\mathbf{k}_i + \mathbf{q}| > k_F$  gelten. Für kleine  $q$  ist die Energieerhaltung sicher verletzt ( $\hbar\omega_p > \Delta E$ ) und ein Zerfall ist nicht möglich. Die Plasmonen sind bis zu einem *kritischen* Vektor  $q_c$  stabil und werden für größere Wellenvektoren stark gedämpft. Da  $\Delta E$  maximal wird für  $\mathbf{k}_i$  parallel  $\mathbf{q}$  sowie  $k_i = k_F$ , findet man als untere Grenze für den Zerfall:

$$\hbar\omega_p \stackrel{!}{=} \frac{\hbar^2}{2m}(q_c^2 + 2k_F q_c)^2 \quad \xrightarrow{q_c < k_F} \quad q_c \approx \frac{\omega_p}{v_F}. \quad (2.60)$$

Ein Zerfall wird also dann möglich, wenn die Phasengeschwindigkeit des Plasmons  $\omega_p/q$  etwa die Geschwindigkeit der Elektronen  $v_F$  erreicht.

### 2.3.4 Grenzen des Modells

Auch wenn die Eigenschaften der kollektiven Anregungen in Metallen und einigen Halbleitern mit diesen Modellen gut beschrieben werden, sind sie nicht für alle Systeme ausreichend.

(1) In vielen Systemen, wie z. B. Graphit oder Graphene, kann die Elektronenverteilung nicht mehr als homogen angesehen werden und man muss auch Lokalfeldeffekte berücksichtigen (siehe Abschnitt 2.1.6).

(2) Insbesondere sind Oszillationen an der Grenzfläche eines Mediums zu berücksichtigen. Diese sogenannten *Oberflächen-Plasmonen* werden in Anhang C kurz besprochen.

(3) Die Random-Phase-Approximation ist eigentlich nur im Grenzfall hoher Dichten gültig [48]. Mit Hilfe der beschriebenen Dichtefunktional-Theorie können nun auch Austausch- und Korrelationseffekte berücksichtigt werden (siehe Abschnitt 2.2).

## 2.4 Numerik

Das Verfahren zur Berechnung der Energie-Verlustspektren ist aus theoretischer Sicht bereits in Abschnitt 2.2.4 zusammengefasst. Es soll nun kurz das praktische Vorgehen am Beispiel von Graphit erläutert werden.

### Konvergenztests für Graphit

Mit Hilfe des Programmes ABINIT [18, 19] werden zunächst die Kohn-Sham-Energien und die Wellenfunktionen des Grundzustandes im Rahmen der DFT in Lokaldichte-Approximation berechnet. Wie bereits in Abschnitt 1.3 beschrieben wurde, sind vorher Konvergenztests für die Cutoff-Energie und die Anzahl der  $k$ -Punkte durchzuführen sowie die Atompositionen zu relaxieren.

Anschließend wird mit dem DP-Code [49, 50] die gesuchte mikroskopische dielektrische Matrix  $\varepsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{k})$  und die Energieverlust-Funktion  $\text{Im}\{\varepsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}}^{-1}(\mathbf{k})\}$  bestimmt (siehe Abschnitt 2.2.4). Da der Coulomb-Term und damit auch die Nebendiagonal-Elemente von  $\varepsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$  für große  $\mathbf{G}$  quadratisch verschwinden, reichen für die Inversion oft wenige hundert Matrixelemente aus, um Lokalfeldeffekte korrekt zu berücksichtigen. Genau genommen führt DP auch keine volle Inversion in 2.2.4.3 aus, sondern löst lediglich das lineare Gleichungssystem für eine einzige Spalte  $\chi_{\mathbf{G}\mathbf{Q}}^0$ .

Im Rahmen der Rechnungen werden Konvergenztests notwendig für:

- die Parameter von ABINIT, vor allem die Anzahl der  $k$ -Punkte,
- die Anzahl der ebenen Wellen `npwfn` zur Darstellung der Wellenfunktionen,
- die Anzahl der KS-Bänder `nbands`, die für die Übergänge berücksichtigt werden
- sowie die Größe der mikroskopischen dielektrischen Matrix  $\varepsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$  `npwmat`.

Alle diese Parameter hängen vom betrachteten System (Graphene, Graphit), der gewählten Approximation des Kernels  $f_{XC}$ , der Richtung und Größe des Impulsübertrages  $\mathbf{q}$  sowie der Größe des Energiebereiches ab. Selbst die makroskopische dielektrische Funktion  $\bar{\epsilon}$  und das Verlustspektrum  $\text{Im}\{\bar{\epsilon}\}$  müssen nicht gleich schnell konvergieren. Die Konvergenz der Rechnungen ist daher immer wieder zu kontrollieren.

In der nebenstehenden Abbildung sind die konvergierten Parameter für Graphit zur Orientierung angegeben. Zu den folgenden Rechnungen wird jeweils im Rahmen einer Vorbetrachtung die Konvergenz der Parameter für die entsprechenden Systeme ausführlicher diskutiert.

Graphit(AB), test  
(EELS, in-plane)

```
# Geometrie
a= 4.631 Bohr
c=12.588 Bohr
# AbInit
11x11x4 Gitter
ecut = 28 Ha
# DP (0-10eV)
npwfn=609
nbands=32
npwmat=201
```

## 2.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine mikroskopische Theorie für den Energieverlust eines schnellen, nicht-relativistisch bewegten Elektrons in einem Kristall vorgestellt. Dabei verwendet man einen semiklassischen Ansatz:

Die elektromagnetischen Felder werden durch die mikroskopischen Maxwell-Gleichungen und eine zusätzliche lineare Materialgleichung beschrieben. Dabei wurde ausführlich auf die Einteilung der Felder in longitudinale und transversale Anteile eingegangen. Zur Berechnung des Elektronen-Energieverlustes benötigt man allein longitudinale Größen, solange der Impulsübertrag auf die erste Brillouin-Zone beschränkt bleibt.

Die unbekannte Materialgleichung gibt den Response des Kristalls auf eine äußere Störung an und wurde quantenmechanisch im Rahmen der linearen Dichte-Response-Theorie behandelt. Zur Berechnung der entsprechenden Antwortfunktionen wurde die zeitabhängige Dichtefunktional-Theorie kurz vorgestellt.

Außerdem wurden die longitudinalen Normalmoden des homogenen Elektronengases, sogenannte Plasmonen, diskutiert.

In den folgenden Kapiteln werden nun die Resultate dieser Diplomarbeit vorgestellt.



### 3 Grundzustandseigenschaften von Carbon Nanotubes

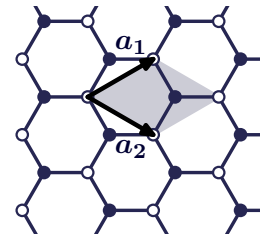
Ein einwandiges Kohlenstoff-Nanoröhrchen (SWCNT, von „single wall“) kann man sich vorstellen als eine einzelne Graphit-Schicht (sog. Graphene), die zu einem Hohlzylinder aufgerollt wurde. Es besteht also eine enge Verwandschaft zu Graphene. Sowohl die geometrische Struktur und die Symmetrie von SWCNTs als auch deren elektronische Eigenschaften lassen sich sehr anschaulich an der Graphit-Schicht diskutieren. Mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhrchen (MWCNT) können dann als konzentrische Anordnung von mehreren SWCNTs verstanden werden.

Im Folgenden wird die Geometrie von SWCNTs ausgehend vom Graphene ausführlich beschrieben sowie kurz auf Symmetrieeigenschaften eingegangen. Darauf aufbauend folgt eine Diskussion der elektronischen Eigenschaften von SWCNTs, die bei Vernachlässigung der Krümmung direkt aus der Bandstruktur von Graphene abgeleitet werden können. Auch die Grenzen dieses sogenannten zone-folding Modells werden, begleitet von Bandstruktur-Rechnungen für ein- und doppelwandige Nanoröhrchen, besprochen. Eine weitergehende Einführung in Teilaspekte dieser Thematik findet man z. B. in der Monographie von Reich *et al.* [51] oder Saito *et al.* [52]. Anregungseigenschaften von Kohlenstoff-Nanoröhrchen werden in Kapitel 4 untersucht.

#### 3.1 Graphene

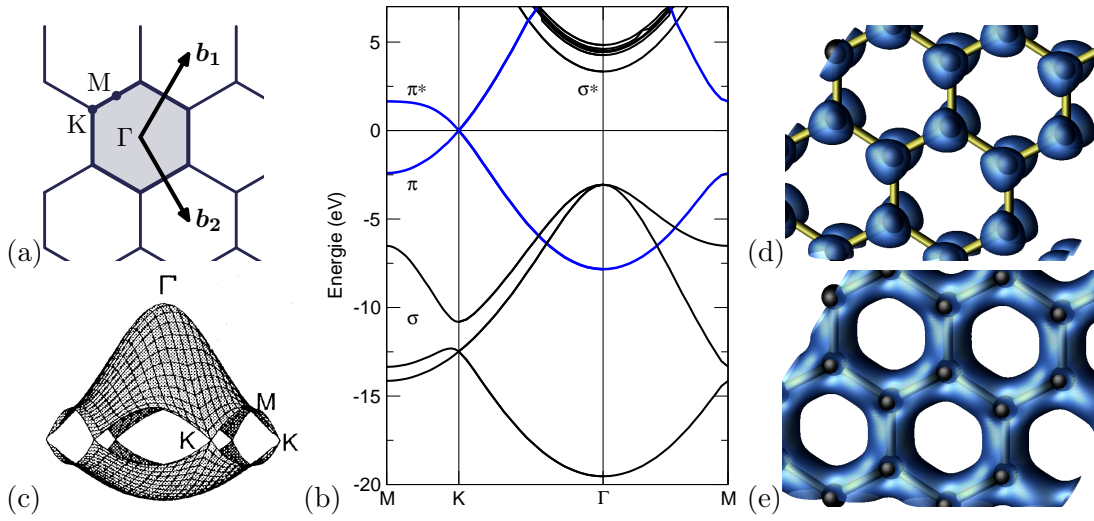
Seit kurzer Zeit ist es möglich, die über van-der-Waals-Kräfte nur schwach gebundenen Schichten von Graphit mechanisch zu trennen und so an einzelnen freistehenden Graphit-Schichten, dem sogenannten *Graphene*, Phänomene von 2D-Systemen experimentell zu untersuchen [53]. Dabei ist erstaunlich, dass die einzelne Schicht überhaupt stabil ist. Die Struktur von Graphene ist durch ein zweidimensionales hexagonales Gitter mit einer zweiatomigen Basis  $\tau_i$  gegeben (siehe Abbildung 3.1):

$$\mathbf{a}_{1,2} = \frac{\sqrt{3}a}{2} \mathbf{e}_x \pm \frac{a}{2} \mathbf{e}_y, \quad \boldsymbol{\tau}_1 = \mathbf{0}, \quad \boldsymbol{\tau}_2 = \frac{2}{3}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2). \quad (3.1)$$



Die experimentelle Gitterkonstante liegt bei  $a \approx 2.4 \text{ \AA}$ , benachbarte Atome sind also rund  $1.4 \text{ \AA}$  voneinander entfernt [54]. In den Rechnungen wurde vom sogenannten *Buckling* der Struktur abgesehen, so dass die zwei Kohlenstoff-Atome in der Elementarzelle äquivalent sind.

**Abb. 3.1:**  
Graphene-Struktur



**Abb. 3.2:** (a) Brillouin-Zone von Graphene im  $k$ -Raum. (b) Bandstruktur von Graphene entlang der Hochsymmetrielinien M-K- $\Gamma$ -M. Die  $\pi$ -Bänder sind blau hervorgehoben und in (c) über der gesamten Brillouin-Zone dargestellt (aus [52]). Ladungsdichten eines Zustandes (d) des  $\pi$ -Bandes und (e) eines  $\sigma$ -Bandes am  $\Gamma$ -Punkt (berechnet mit VASP für das vierte bzw. zweite Band).

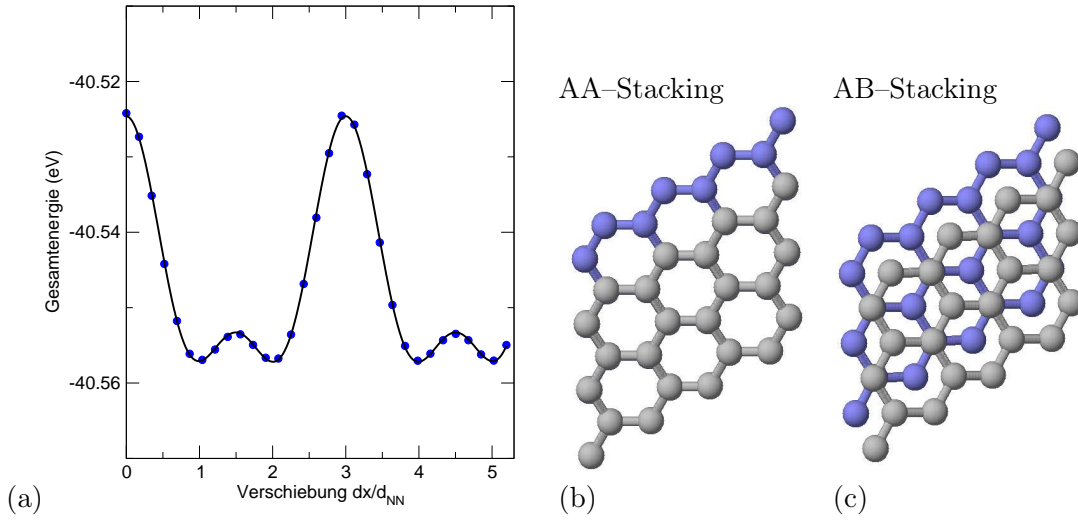
Dann findet man mit einer 6-zähligen Drehachse, weiteren 6 Spiegelebenen senkrecht sowie einer Spiegelebene in der Ebene des Graphene insgesamt 24 Symmetrieoperationen der Punktgruppe  $D_{6h}$ .

Das rezipoke Gitter (siehe Abb. 3.2a) ist ebenfalls hexagonal, erscheint aber um  $90^\circ$  gedreht und wird durch die primitiven Gittervektoren

$$\mathbf{b}_{1,2} = \frac{b}{2} \mathbf{e}_x \pm \frac{\sqrt{3}b}{2} \mathbf{e}_y, \quad b = \frac{4\pi}{\sqrt{3}} \frac{1}{a} \quad (3.2)$$

aufgespannt. Die Brillouin-Zone bildet ein regelmäßiges Sechseck und man bezeichnet die Hochsymmetriepunkte mit  $\Gamma$  (Mittelpunkt), K (Ecken) und M (Seitenmittelpunkte). Die Bandstruktur von Graphene weist mehrere Besonderheiten auf (siehe Abb. 3.2b). Zunächst erkennt man vier Valenzbänder unterhalb des Fermi-Niveaus bei 0 eV. Sie sind am Temperaturnullpunkt mit jeweils zwei der insgesamt acht Valenzelektronen in der primitiven Elementarzelle vollständig besetzt.

Im Bild der starken Bindungen ergeben sich die drei untersten Bänder aus je einem  $sp^2$ -hybridisierten Atomorbital in Richtung der drei Nachbaratome. Diese sogenannten  $\sigma$ -Elektronen sind innerhalb der Ebene zwischen den Atomen *lokalisiert* und damit relativ stark gebunden (siehe Abb. 3.2e). Das höchste besetzte Valenzband (VB) sowie das niedrigste unbesetzte Leitungsband (LB) werden aus p-Orbitalen, die senkrecht zur Graphene-Ebene stehen, gebildet. Diese  $\pi$ - bzw.  $\pi^*$ -Zustände sind *delokalisiert*, besitzen einen Knoten in der Ebene und sind damit schwach gebunden (siehe Abb. 3.2d). Ab +5 eV findet man Bänder der antibindenden  $\sigma^*$ -Zustände, aber auch von (fast) freien Elektronen-Streuzuständen, welche eine parabelförmige Dispersion aufweisen.



**Abb. 3.3:** (a) Gesamtenergie von Graphene-2L als Funktion der relativen Verschiebung  $dx$  der zwei Ebenen entlang einer Bindung, ausgehend von der AA-Lage (in Einheiten des nächsten-Nachbarn-Abstandes  $d_{NN}$ ). (b) AA-Schichtung (Maximum) und (c) AB-Schichtung (Minimum).

Als erste Besonderheit erweist sich, dass die  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Zustände am K-Punkt entartet sind und genau am Fermi-Niveau liegen. Damit ist Graphene ein *Zero-Gap*-Halbleiter und die Fermi-Fläche besteht nur aus 6 Punkten, wie man in Abbildung 3.2c) sehr deutlich sieht.

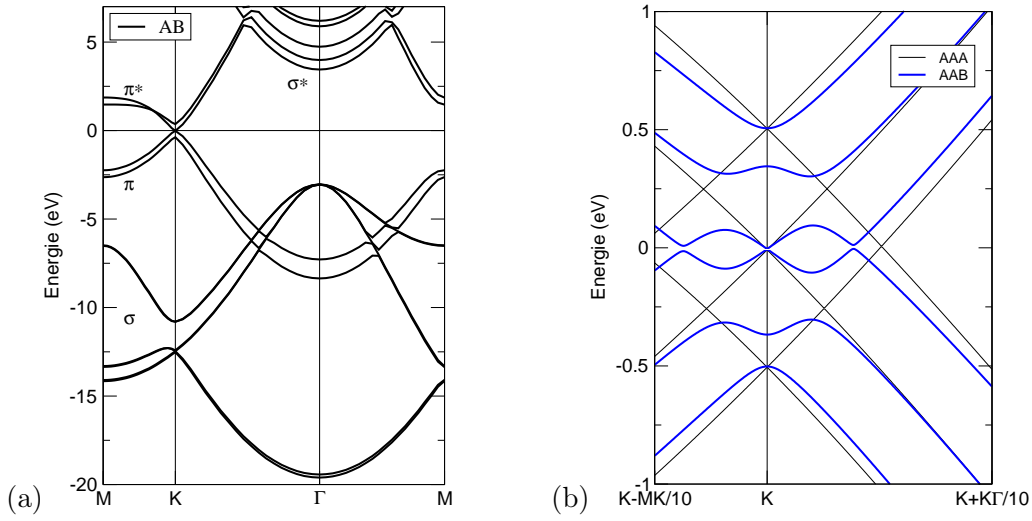
Eine weitere, viel diskutierte Besonderheit ist die *lineare* Dispersionsrelation am K-Punkt. Elektronen an der Fermi-Oberfläche besitzen damit eine konstante Gruppengeschwindigkeit und verhalten sich deshalb wie Photonen! Sie können mit einer Dirac-Gleichung beschrieben werden, wobei die Elektronen einen Pseudo-Spin tragen und masselos sind. So lässt sich unter anderem der am Graphene entdeckte halbzahlige Quanten-Hall Effekt erklären [4].

Der Ladungstransport und die optischen Eigenschaften von Graphene werden offenbar bei kleinen Anregungsenergien ( $< 10$  eV) im Wesentlichen durch die  $\pi$ -Elektronen bestimmt. Für erste qualitative Modelle ist deshalb eine einfache analytische Beschreibung der  $\pi$ -Bänder wünschenswert und kann z. B. in der Näherung der starken Bindungen gewonnen werden. Für eine quantitative Übereinstimmung mit ab-initio Rechnungen müssen dabei Wechselwirkungen bis zu den drittnächsten Nachbarn berücksichtigt werden. Für qualitative Beschreibungen reicht dagegen eine Beschränkung auf nächste Nachbarn. Man findet für die Energie der  $\pi$ -Bänder [55]

$$E^{\pm}(\mathbf{k}) = E_F \pm \frac{\gamma_0 f(\mathbf{k})}{1 \pm s_0 f(\mathbf{k})}, \quad f(\mathbf{k}) = \sqrt{3 + u(\mathbf{k})}, \quad (3.3)$$

$$u(\mathbf{k}) = 2 \cos \mathbf{k} \mathbf{a}_1 + 2 \cos \mathbf{k} \mathbf{a}_2 + 2 \cos \mathbf{k}(\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2).$$

Die Funktion  $f$  ergibt sich aus der Struktur des Kristalls, die für äquivalente Kohlenstoff-Atome über die Basisvektoren  $\mathbf{a}_1$  und  $\mathbf{a}_2$  eingeht. Dagegen sind die Wechselwirkungen



**Abb. 3.4:** (a) Bandstruktur von Graphene-2L (AB-Schichtung) entlang der Hochsymmetrielinien M-K- $\Gamma$ -M (b) Bandstruktur von Graphene-3L für eine symmetrische (AAA) sowie unsymmetrische (AAB) Schichtung.

ergie  $\gamma_0 = -2.84$  eV und der Überlapp  $s_0 = 0.07$  Fitparameter. In dieser groben Näherung sind die Bänder symmetrisch bezüglich des Fermi-Niveaus.

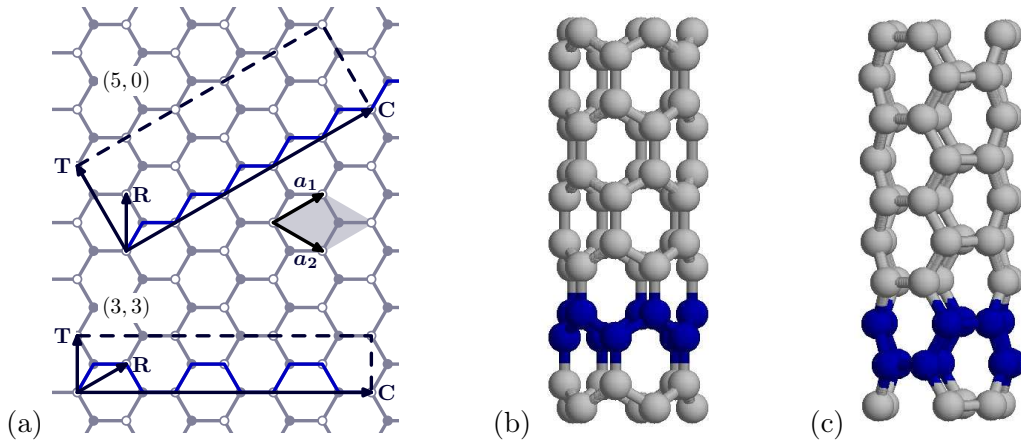
### Mehrschichtsysteme

Neben Graphene selbst sind auch Doppelschichtsysteme (Graphene-2L) und Systeme mit höheren Lagenanzahlen interessant. Sie stellen einen Übergang zu Graphit dar, wobei die Wechselwirkung zwischen den Schichten zunehmend wirksam wird.

Für Graphene-2L enthält die primitive Elementarzelle nun vier Atome. Als weitere Strukturparameter müssen der Ebenenabstand  $d$  und die relative Verschiebung der Ebenen gegeneinander (Stacking) optimiert werden. LDA-Rechnungen zeigen (siehe Abb. 3.3), dass eine AA-Schichtung (keine relative Verschiebung) energetisch am ungünstigsten, eine AB-Schichtung (Verschiebung um  $\frac{1}{3}$  bzw.  $\frac{2}{3}$  des Vektors  $\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2$ ) dagegen optimal ist. Die Energiedifferenz von etwa 8 meV/Atom ist sehr gering und belegt die leichte Verschiebbarkeit der Ebenen gegeneinander. Der Ebenenabstand ist mit  $d = 3.31$  Å etwas geringer als der von Graphit (3.33 Å).

Die Bandstruktur ändert sich auf den ersten Blick kaum (siehe Abb. 3.4a). Die Anzahl der Bänder verdoppelt sich mit der Anzahl der Atome, wobei die  $\sigma$ -Bänder unverändert bleiben, nun aber zweifach entartet sind. Lediglich die  $\pi$ -Bänder spalten auf Grund der Ebenen-Wechselwirkung auf.

Gleichzeitig hat die Symmetrie einen großen Einfluss auf die Bandstruktur des Systems. Bänder gleicher Symmetrie können sich nicht schneiden, so dass sich z. B. am K-Punkt zwei der Bänder *abstoßen*. Daher führt eine Verringerung der Symmetrie des Systems



**Abb. 3.5:** Achirale Nanoröhrchen: (a) Primitive Elementarzellen und räumliche Darstellung eines (b) zig-zag (5,0)-CNTs und (c) armchair (3,3)-CNTs.

zu einer Aufspaltung an Bandschnittpunkten (wenn nämlich gerade dasjenige Symmetrieelement wegfällt, das vorher die beiden Bänder unterschied).

Besonders interessant ist eine Abstoßung an der Fermi-Energie. Wird z. B. die Äquivalenz der Ebenen in Graphene-2L aufgehoben, so können sich die  $\pi$ -Bänder nicht mehr schneiden und der Zero-Gap-Halbleiter wird zum echten Halbleiter. Das ist auch dann der Fall, wenn die Graphene-Schichten in Experimenten auf Substraten (wie SiC) liegen oder (schwach) dotiert sind [56]. In Abb. 3.4b ist dazu die Bandstruktur von Graphene-3L in der Nähe des K-Punktes im symmetrischen (AAA) und unsymmetrischen (AAB) Fall dargestellt. Bei Letzterem findet man ein sehr kleines Gap von rund 10 meV.

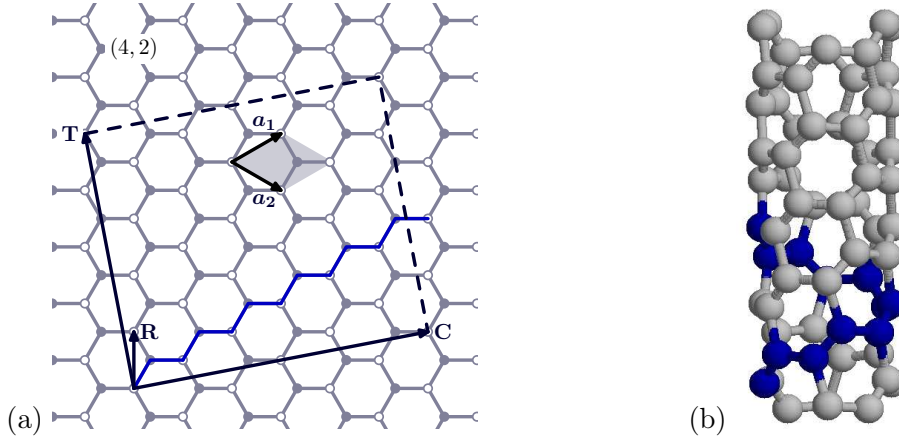
Entsprechende Experimente an Mehrschichtsystemen wurden kürzlich von Ohta *et al.* [57] durchgeführt. Je mehr Schichten dazukommen, desto stärker ähnelt das System einem dreidimensionalen Kristall mit einer Dispersion der Bänder auch in  $z$ -Richtung und im Fall des AB-Stackings erwartet man einen Übergang zur (projizierten) Bandstruktur von Graphit.

## 3.2 Carbon Nanotubes (CNTs)

### 3.2.1 Geometrie und Symmetrie

Jedes einwandige Kohlenstoff-Nanoröhrchen kann zunächst als ein aufgerollter Streifen von Graphene angesehen werden. Durch das Aufrollen werden zwei Atome miteinander identifiziert, die abgerollt durch einen Gittervektor  $\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$  des Graphene-Gitters verbunden waren (siehe Abb. 3.5). Richtung und Betrag des sogenannten *chiralen Vektors*  $\mathbf{C}$  geben die Aufrollrichtung sowie den Umfang an, so dass jeder CNT durch die Angabe eines Paares natürlicher Zahlen  $(n, m)$  eindeutig identifiziert werden kann.

Wegen ihrer besonders einfachen Struktur unterscheidet man von den allgemeinen *chiralen* (siehe Abb. 3.6) die folgenden *achiralen* Nanoröhrchen: Nämlich *zig-zag*  $(n, 0)$ -



**Abb. 3.6:** Chirales Nanoröhrchen: (a) Primitive Elementarzelle und (b) räumliche Darstellung eines chiralen (4,2)-CNTs.

CNTs und *armchair*  $(n, n)$ -CNTs, die nach der Form der Atomreihe entlang des Umfanges benannt wurden.

### Primitive Elementarzelle (EZ) des CNTs

Das Ziel der folgenden Betrachtungen ist die Beschreibung einer primitiven Elementarzelle eines beliebigen SWCNTs. Sie kann mit einer rechteckigen Elementarzelle des Graphene-Gitters identifiziert werden und wird aufgespannt durch den chiralen Vektor  $\mathbf{C}$  (Umfangsvektor) und den dazu senkrechten *Translationsvektor*  $\mathbf{T}$  (Achsenvektor). Der größte gemeinsame Teiler  $g = \text{ggT}(n, m)$  von  $n$  und  $m$  gibt dabei die Anzahl der Gitterpunkte auf dem Umfang des CNTs an und  $\mathbf{C} = g\mathbf{c}'$  kann als Vielfaches eines betragskleinsten Gittervektors  $\mathbf{c}'$  dargestellt werden. Der Translationsvektor  $\mathbf{T}$  ist dagegen als der kürzeste Gittervektor senkrecht zu  $\mathbf{C}$  definiert und man findet die Koordinatendarstellung [51]

$$\mathbf{T} = -\frac{2m+n}{g\mathcal{R}}\mathbf{a}_1 + \frac{m+2n}{g\mathcal{R}}\mathbf{a}_2, \quad g' = g\mathcal{R} = \text{ggT}(2m+n, m+2n), \quad \mathcal{R} = 1 \text{ oder } 3. \quad (3.4)$$

Die Richtung  $(2m+n, m+2n)$  ergibt sich dabei mit der schiefwinkligen Basis aus der Bedingung  $\mathbf{C} \cdot \mathbf{T} = 0$ . Um den kürzest möglichen Vektor zu erhalten, muss dann durch den größten gemeinsamen Teiler  $g'$  dividiert werden. Wegen  $(2 \cdot (2m+n) - (m+2n)) = 3m$  ist  $g'$  aber ein Teiler von  $3m$  und analog  $3n$ , kann also folglich nur die Werte  $g' = g$  oder  $g' = 3g$  annehmen.

Zur Konstruktion aller Gitterpunkte in der beschriebenen EZ des  $(n, m)$ -CNTs ist noch die Einführung des *Symmetrievektors*  $\mathbf{R}$  notwendig. Er ist definiert als derjenige Gittervektor des Graphene-Gitters, der innerhalb der EZ liegt und die kleinste Projektion auf  $\mathbf{C}$  besitzt. Eine iterative Anwendung von  $\mathbf{R}$  mit periodischen Randbedingungen an den

Grenzen der primitiven Elementarzelle des CNTs erzeugt alle Gitterpunkte. Das sieht man wie folgt ein:

- Die Projektion aller Gitterpunkte innerhalb der EZ auf den chiralen Vektor  $\mathbf{C}$  liefert eine äquidistante Folge von Punkten (ansonsten ließe sich ein Gittervektor finden, der das Graphene-Gitter nicht in sich selbst überführt).
- Jeder so projizierte Punkt wird durch genau einen Gitterpunkt erzeugt (ansonsten wäre der Translationsvektor  $\mathbf{T}$  nicht der kleinstmögliche).
- Durch Anwendung von  $\mathbf{R}$  gelangt man von einem Gitterpunkt so zum nächsten, dass die entsprechenden Projektionen direkt benachbart sind. Durch Iteration erzeugt man damit notwendigerweise alle Gitterpunkte.

Es bleibt lediglich, die Koordinaten der Atome (die über die Basis von Graphene gegeben sind) auf die Mantelfläche eines Zylinders umzurechnen, der hier in  $z$ -Richtung ausgerichtet sei.

### Symmetrien eines SWCNTs

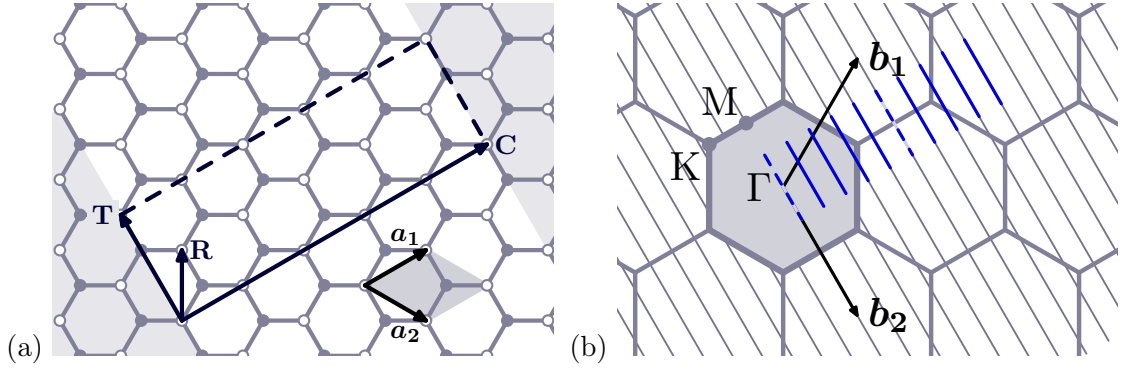
Der Einfluss der Symmetrie auf die elektronischen Eigenschaften ist bereits bei der Diskussion von Graphene deutlich geworden. Natürlich unterscheidet sich die Symmetrie des SWCNTs von der des Graphene, beide lassen sich aber häufig aufeinander abbilden. Beim Aufrollen geht z. B. die Spiegelsymmetrie an der Ebene verloren. Aus der primitiven Translation  $\mathbf{T}$  wird dagegen die entsprechende Translation entlang der Achse des CNTs ( $z$ -Achse) und die primitive Translation  $\mathbf{c}'$  entspricht einer reinen Drehung um den Winkel  $2\pi/g$ . Eine bliebe Verschiebung um einen Gittervektor in der Ebene stellt eine Kombination aus einer Translation entlang der  $z$ -Achse und einer Schraubendrehung dar. Jede Schraubendrehung kann immer mit einem Vielfachen des Symmetrievektors  $\mathbf{R}$  identifiziert werden, der damit als erzeugendes Element der gesamten Gruppe von Schraubendrehungen aufgefasst werden kann.

Geht man von äquivalenten Kohlenstoffatomen in der Basis aus, so findet man noch eine zweizählige Rotationsachse senkrecht zur Achse des CNTs und achirale CNTs besitzen zusätzliche Spiegelebenen senkrecht und parallel zur  $z$ -Achse.

Jede Symmetrie ist mit einem Erhaltungssatz verbunden und gibt damit Anlass zur Einführung einer Quantenzahl. Zum Beispiel führt die Translationsinvarianz in Achsenrichtung zur Erhaltung der Impulskomponente entlang der Achse (Quantenzahl  $k$ ). Als Satz guter Quantenzahlen sind allerdings die *Helizitätsquantenzahlen*  $\tilde{k}$  und  $\tilde{m}$  besser geeignet. Die Erhaltung von  $\tilde{k}$  wird durch die Translations- und Schraubensymmetrie gesichert, die von  $\tilde{m}$  entspricht den reinen Drehungen um die  $z$ -Achse.

Für eine theoretische Betrachtung und insbesondere für ab-initio Rechnungen sind als kleinstmögliche Systeme (bzgl. der Anzahl der Atome pro Elementarzelle) zunächst die einwandigen, achiralen Kohlenstoff-Nanoröhrchen interessant. Bei den folgenden Rechnungen beschränke ich mich daher im Wesentlichen auf zig-zag  $(n, 0)$ -Nanoröhrchen.





**Abb. 3.7:** Zone-folding für einen (5,0)-CNT im (a) Realraum und (b) reziproken Raum. Die 10 Liniensegmente (blau) entsprechen der eindimensionalen Brillouin-Zone des CNTs. Die Linien zu  $l=0$  und  $l=5$  sind gestrichelt dargestellt und stammen (zurückgefaltet) von der  $\Gamma M$ -Linie der Brillouin-Zone des Graphene, welche hier Symmetrielinie im reziproken Raum ist.

### 3.2.2 Bandstruktur von Graphene-Streifen

Sehr viele elektronische Eigenschaften, wie zum Beispiel die hohe Leitfähigkeit nur bestimmter SWCNTs, lassen sich im sogenannten *zone-folding* Modell aus der Bandstruktur von Graphene ableiten [58]. Dabei wird die Krümmung vernachlässigt und statt des Zylinders der abgerollte Graphene-Streifen betrachtet. Man berücksichtigt in diesem Modell lediglich das Confinement in Aufrollrichtung, also die Quantisierung entlang des Umfanges.

In Abbildung 3.7 ist der Übergang von Graphene zu einem unendlichen Streifen der Breite  $\|\mathbf{C}\|$  für einen (5,0)-CNT dargestellt. Im reziproken Raum bleibt die Komponente  $k_T$  in Achsenrichtung kontinuierlich und wegen der Translationsinvarianz mit  $\mathbf{T}$  kann man sich auf die eindimensionale Brillouin-Zone  $k_T \in (-\pi/T, \pi/T]$  beschränken. Der Rand bei  $\pi/T$  wird als  $X$ -Punkt gekennzeichnet ( $T = \|\mathbf{T}\|$ ).

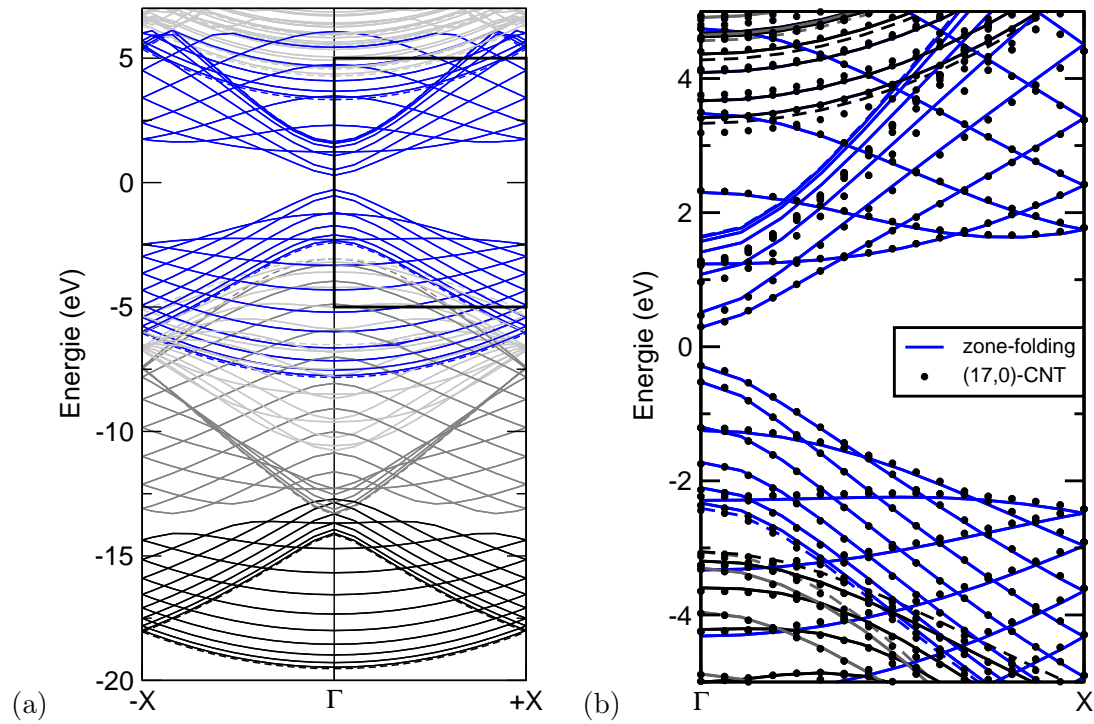
Die senkrechte Komponente  $k_C$  wird dagegen diskret. Bei Berücksichtigung der periodischen Randbedingungen muss der Impuls  $\mathbf{k}$  nämlich die Bedingung

$$\mathbf{C} \cdot \mathbf{k} \stackrel{!}{=} 2\pi l, \quad l \in \mathbb{Z} \quad \Longrightarrow \quad \Delta k_C = \frac{2\pi}{\|\mathbf{C}\|} \quad (3.5)$$

erfüllen, was im reziproken Raum zur Einschränkung auf parallele, äquidistante Linien im Abstand  $\Delta k_C$  führt. Die Anzahl der Radialmoden, die unterschieden werden können, ist durch die Anzahl der Atome  $2\mathcal{N}$  in der EZ gegeben (die Projektion der  $\mathcal{N}$  Gitterpunkte auf den Vektor  $\mathbf{C}$  war äquidistant). Die  $2\mathcal{N}$  Liniensegmente der Länge  $2\pi/T$  bilden zusammen die eindimensionale Brillouin-Zone des CNTs. Wegen der zweizähligen Rotationsachse des Streifens kann man sich bei der Darstellung zusätzlich auf die positive Hälfte  $\Gamma X$  beschränken.

In Abbildung 3.8 ist für einen zig-zag (17,0)-CNT die Bandstruktur im zone-folding Modell dargestellt. Dazu wurden die Bandenergien aus einer LDA-Rechnung für Graphene entlang der  $2\mathcal{N} = 34$  Liniensegmente bestimmt und zusammengefasst. All-





**Abb. 3.8:** Zone-folding Modell für einen  $(17, 0)$ -CNT. (a) Berechnet aus der LDA-Bandstruktur von Graphene. (b) Vergleich des markierten Bereiches mit einer LDA-Rechnung für den  $(17, 0)$ -CNT. Bis auf die gestrichelten Bänder, die von der  $\Gamma M$ -Linie stammen, sind alle zweifach entartet. Die  $\pi$ -Bänder sind blau hervorgehoben.

gemein führt im  $(n, 0)$ -CNT die zusätzliche Spiegelsymmetrie an der Ebene senkrecht zu  $\mathbf{C}$  zur zweifachen Entartung aller Bänder, die nicht von den Liniensegmenten  $l=0$  oder  $l=n$  stammen (entspricht der  $\Gamma M$ -Linie in Graphene).

Der Vergleich mit der Bandstruktur aus einer ab-initio Rechnung für den  $(17, 0)$ -CNT zeigt, abgesehen von wenigen Ausnahmen, eine sehr gute Übereinstimmung auch in den nicht dargestellten Energiebereichen. Als Energienullpunkt wurde jeweils die Fermi-Energie gewählt. Insbesondere kann damit jedem Band des CNTs ein Band des Graphene zugeordnet werden, was für eine Klassifizierung sehr nützlich ist. Für die hier zu betrachtenden geringen Anregungsenergien ( $< 10$  eV) sind faktisch nur  $\pi$ -Bänder wesentlich und können für qualitative Betrachtungen mit Hilfe von Gleichung (3.3) sogar analytisch angegeben werden.

Die Nummer des Liniensegmentes  $l$  ist allerdings keine gute Quantenzahl und eignet sich daher nur bedingt zur Charakterisierung der Bänder. Stattdessen können die Helizitätsquantenzahlen verwendet werden.

## Metallische und halbleitende CNTs

Die Bandstruktur des (17,0)-CNTs hat ein Gap von etwa 0.6 eV (in DFT-LDA), d. h. das Nanoröhrchen ist halbleitend. Welche der SWCNTs sind dagegen metallisch?

Im zone-folding Modell lässt sich eine sehr einfache Regel finden: Ein Nanoröhrchen ist genau dann metallisch, wenn eines der Liniensegmente den K-Punkt schneidet (siehe Abb. 3.7), denn dies sind die einzigen Punkte, an denen Leitungs- und Valenzband entartet sind. Mit der Quantisierungsbedingung aus Gl. 3.5 und den Koordinaten des K-Punktes ist ein  $(n, m)$ -CNT also genau dann metallisch, wenn

$$2\pi l \stackrel{!}{=} \mathbf{C} \cdot \mathbf{K} = (n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2) \cdot \left(\frac{1}{3}\mathbf{b}_1 - \frac{1}{3}\mathbf{b}_2\right) = \frac{2\pi}{3}(n - m), \quad l \in \mathbb{Z}, \quad (3.6)$$

also  $(n - m)$  durch drei teilbar ist (Dreier-Regel). Die Chiralität allein bestimmt damit, ob das Nanoröhrchen leitend (genauer: zero-gap Halbleiter) oder halbleitend ist. Sie lässt sich im Herstellungsprozess allerdings nicht steuern und ohne eine Filterung sind immer etwa ein Drittel der CNTs und insbesondere alle armchair-CNTs metallisch.

Durch Projektion von K auf die Richtung des Translationsvektors  $\mathbf{T}$  lässt sich auch die Position des Schnittpunktes in der Brillouin-Zone des CNTs  $(-\pi/T, \pi/T]$  angeben (siehe Gl. 3.4):

$$\hat{\mathbf{T}} \cdot \mathbf{K} = \frac{1}{T} \left( -\frac{2m+n}{g\mathcal{R}} \mathbf{a}_1 + \frac{m+2n}{g\mathcal{R}} \mathbf{a}_2 \right) \cdot \left( \frac{1}{3}\mathbf{b}_1 - \frac{1}{3}\mathbf{b}_2 \right) = -\frac{2\pi}{T} \frac{(n+m)}{g\mathcal{R}}.$$

Wenn  $\mathcal{R} = 1$  (z. B. für zig-zag) liegt der Schnittpunkt von Leitungs- und Valenzband damit am  $\Gamma$ -Punkt, wenn  $\mathcal{R} = 3$  (z. B. für armchair) dagegen bei  $1/3$  der (eindimensionalen) Brillouin-Zone.

### 3.2.3 Bandstruktur von einwandigen CNTs (SWCNT)

Im vorhergehenden Abschnitt wurde die Krümmung des Nanoröhrchens vollständig vernachlässigt. Es sollen nun die Grenzen des zone-folding Modells betrachtet werden.

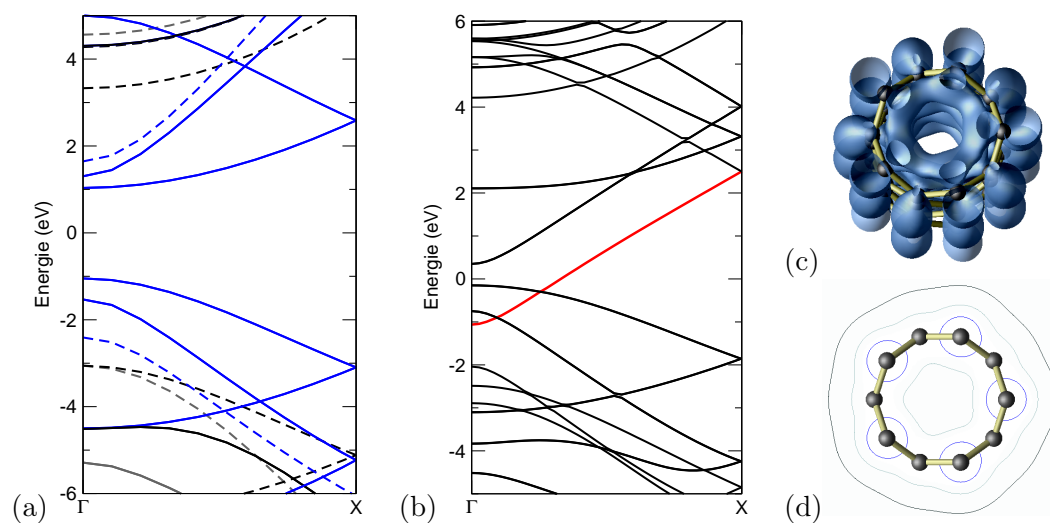
#### Geometriekorrektur

Berechnet man die Atomkoordinaten in einem SWCNT wie beschrieben durch Aufrollen der Graphene-Schicht und lässt diese Struktur in einer DFT-Rechnung relaxieren, so vergrößert sich der Durchmesser des Röhrchens. Das Aufrollen verkürzt nämlich den Abstand zwischen benachbarten Atomen vom Kreisbogen auf die dazugehörige Sehne im Zylinder. Für den zig-zag  $(n, 0)$ -CNT mit  $n$  Gitterpunkten auf dem Durchmesser  $d$  lässt sich die Verkürzung des Abstandes zweier benachbarter Punkte durch

$$\eta(n, 0) = 1 - \frac{|\text{Kreissegment}|}{|\text{Sehne}|} = 1 - \frac{\sin(\pi/n)}{\pi/n}, \quad \eta(5, 0) \approx 6\%, \quad \eta(17, 0) \approx 0.5\%$$

abschätzen. Gleichzeitig ändern sich auch die Bindungswinkel.

Zur Korrektur müsste daher für kleine Durchmesser ein in Aufrollrichtung *gedehnter* Graphene-Streifen betrachtet werden. Für ein solches System ist aber der Fermi-Punkt



**Abb. 3.9:** Bandstruktur eines (5,0)-CNTs (a) im zone-folding Modell und (b) gemäß der LDA ab-initio Rechnung. Eines der Leitungsbande (rot) schneidet das Fermi-Niveau bei 0 eV. (c) Ladungsdichte des entsprechenden Zustandes am  $\Gamma$ -Punkt sowie (d) Schnitt durch das Einteilchenpotential  $V^{\text{eff}}$  (äquidistante Contourlinien). In der Nähe der C-Atome ist  $V^{\text{eff}}$  symmetrisch.

(an dem Valenz- und Leitungsband entartet sind) nicht mehr exakt am K-Punkt und man findet statt einem Schnittpunkt der Bänder bei K ein sehr kleines Gap von einigen meV, das mit  $1/d^2$  skaliert.

Eine rigorose Begründung der Bandlücke beruht auf einer Symmetriebetrachtung von Valenz- und Leitungsband—beide besitzen in chiralen CNTs die gleiche Symmetrie (stammen vom gleichen Liniensegment  $l$ ) und stoßen sich folglich ab (genauer in [51]).

### Rehybridisierung

Neben dem reinen Abstandseffekt kann auch die lokale Krümmung der Graphene-Schicht selbst einen wesentlichen Einfluss auf die Bandstruktur haben und sogar zur Metallisierung halbleitender CNTs führen.

Einerseits wird die Wechselwirkung zwischen den nicht mehr parallel ausgerichteten  $\pi$ -Orbitalen verändert und andererseits die Spiegelsymmetrie an der Schichtebene aufgehoben. Die Symmetriereduzierung erlaubt ein Mischen von  $\pi$ - und  $\sigma$ -Orbitalen, so dass die Bindungen in kleinen CNTs sowohl  $sp^2$ - als auch  $sp^3$ -Charakter haben können.

Diese sogenannte *Rehybridisierung* wurde erstmals von Blase *et al.* [59] für zig-zag CNTs theoretisch beschrieben, indem er Graphene-Streifen verschiedener Krümmung betrachtete. Später konnte sie von Li *et al.* [60] auch experimentell bestätigt werden. Mit zunehmender Krümmung verschieben sich durch Abstoßung  $\pi^*$ -Bänder zu tieferen und  $\sigma^*$ -Bänder zu höheren Energien. Besonders stark ist der Effekt für die einfach entarteten Bänder (stammen von  $l=0, n$ ), welche die gleiche Rotationssymmetrie besitzen und daher

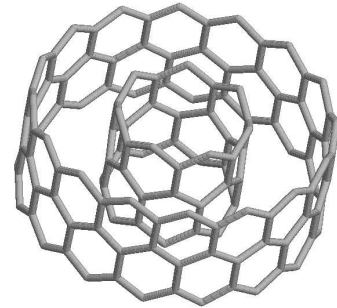
durch Mischung (anti)bindende  $\pi^*$ - $\sigma^*$ -Orbitale bilden können. Die Valenzbänder werden dagegen kaum beeinflusst.

Am deutlichsten ist dieser Effekt im (5, 0)-CNT (siehe Abb. 3.9), welches im zone-folding Modell halbleitend, tatsächlich jedoch metallisch ist, da eines der  $\pi^*$ -Bänder um mehrere Elektronenvolt bis unter das Fermi-Niveau verschoben wird. Die zugehörige Ladungsdichte zum Zustand dieses Bandes am  $\Gamma$ -Punkt ist sehr asymmetrisch zur Mantelfläche und weicht damit deutlich vom  $\pi$ -Charakter ab, während das effektive Einteilchen-Potential  $V^{\text{eff}}$  völlig symmetrisch ist (siehe Abb. 3.9d). Die Asymmetrie der Wellenfunktion kann also nicht durch elektrostatische Effekte, sondern nur die Hybridisierung von  $\pi^*$ - und  $\sigma^*$ -Orbitalen erklärt werden.

Allgemein bewirkt die Krümmung der Nanoröhrchen also eine Verschiebung von Leitungsbändern, die von der Symmetrie des Bandes selbst und von der Chiralität des CNTs abhängt. Neben der Rehybridisierung führt die Symmetriereduzierung beim Aufrollen der Graphene-Schicht außerdem zu Abstößungseffekten an manchen Bandschnittpunkten (avoided crossing). Die Abweichungen vom zone-folding Modell verschwinden für große Durchmesser  $d > 1\text{--}2\text{ nm}$ , wie am Beispiel des (17, 0)-CNT zu sehen war.

### 3.2.4 Bandstruktur von doppelwandigen CNTs (DWCNT)

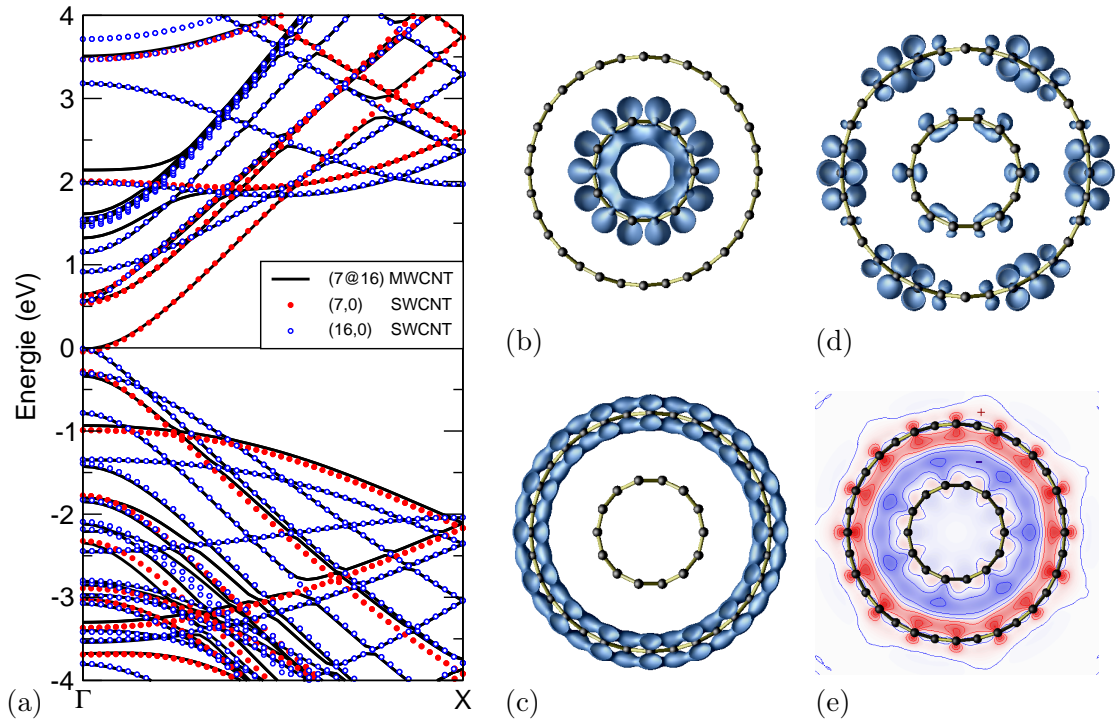
Experimentell ist eine Herstellung von SWCNTs äußerst schwierig. Viel häufiger findet man mehrwandige Nanoröhrchen mit Wandabständen ähnlich dem Schichtabstand in Graphit. Prinzipiell erwartet man, dass die deutliche Mehrzahl von MWCNTs metallisch ist, weil dazu bereits ein einziger metallischer Teil-CNT ausreichen sollte. Zusätzlich stellt sich auch sofort die Frage, ob Wechselwirkungen zwischen den Wänden eine Rolle spielen. Als erster Schritt in diese Richtung soll noch ein Ausblick auf die elektronischen Eigenschaften von doppelwandigen CNTs versucht werden.



Man kennzeichnet DWCNTs mit  $(n, m) @ (n', m')$ , was zunächst ausreichend ist, da eine Verdrehung oder Verschiebung der beiden Röhrchen gegeneinander nahezu ohne Auswirkung bleibt. Prinzipielle Schwierigkeiten treten dagegen auf, wenn die Translationssymmetrie der beiden CNTs unterschiedlich ist. Bei *inkommensurablen* Röhrchen, deren primitive Translationslängen  $\|\mathbf{T}\|$  in irrationalem Verhältnis zueinander stehen, besitzt das DWCNT gar keine Translationssymmetrie mehr. Praktisch werden zumindest die Einheitszellen sehr groß, wenn nicht beide Nanoröhrchen achiral sind. Selbst dann treten noch Probleme bei der Strukturrelaxation auf ( $T$  ändert sich dann etwas). Analog ist auch das Abrollen und Vergleichen mit einer Graphene-Doppelschicht nicht mehr ohne weiteres möglich.

**Abb. 3.10:** (7, 0) @ (16, 0)

Einer Arbeit von S. Okada folgend soll hier kurz der (7, 0) @ (16, 0)-DWCNT betrachtet werden, der von allen (7, 0) @ (n, 0)-DWCNTs energetisch am stabilsten ist [61]. Er besteht aus zwei halbleitenden SWCNTs, wobei bei dem kleineren starke Rehybridisierungseff-



**Abb. 3.11:** (a) Bandstruktur des (7,0)@(16,0)-DWCNTs (Linie) im Vergleich mit der Bandstruktur der beiden Einzelröhrchen (Punkte) sowie die Ladungsdichten der Zustände nahe der Fermi-Energie am  $\Gamma$ -Punkt für (b) das tiefste Leitungsband, (c) das höchste Valenzband und (d) das abweichende Band bei 1.3 eV. (e) Differenz der Gesamtladungsverteilung  $\rho_{(7,0)} + \rho_{(16,0)} - \rho_{(7@16)}$ , die zwischen den Wänden negativ (blau) ist, also dort Elektronen im DWCNT häufiger zu finden sind.

fekte zur Verkleinerung des Gaps führen. Zusammen bilden sie überraschenderweise einen *metallischen* DWCNT!

Zur genaueren Untersuchung der Bandstruktur wurde jeweils eine LDA-Rechnung für den (relaxierten) DWCNT, sowie für die einzelnen CNTs mit gleichen Parametern durchgeführt. Um die Energieeigenwerte der verschiedenen Rechnungen vergleichen zu können, ist ein Energiealignment notwendig, also die Wahl eines gemeinsamen Energienullpunktes. Die Fermi-Energie ist wegen der Gaps willkürlich festgelegt und es wurde deshalb das effektive Potential  $V^{\text{eff}}$  im Vakuum als Referenz gewählt. In Abbildung 3.11a wurde so die Kohn-Sham-Bandstruktur des DWCNTs mit der der einzelnen Röhrchen verglichen und man findet eine ausgezeichnete Übereinstimmung (auch in den nicht dargestellten tieferen Valenzbändern). Die Wechselwirkung zwischen den beiden SWCNTs verändert also kaum die Bandstruktur und führt lediglich zur symmetriebedingten Abstoßung zweier Bänder (Verschiebung einiger Valenzbänder um etwa 0.1 eV) und avoided crossings zwischen Bändern des (7,0)- und (16,0)-CNTs bei 2 eV und  $\pm 3$  eV.

Damit lassen sich die Bänder des DWCNTs nach ihrer Herkunft vom inneren oder äußeren SWCNT klassifizieren. Tatsächlich sind z.B. die Ladungsdichten des tiefsten

Leitungsbandes und des höchsten Valenzbandes für den Zustand am  $\Gamma$ -Punkt am inneren bzw. äußeren Röhrchen lokalisiert (Abb. 3.11b,c). Ausnahmen, die durch die Wand-Wechselwirkung Mischorbitale von beiden Röhrchen bilden (wie das Band bei 1.3 eV) zeigen dann auch Ladungsdichteanteile auf beiden SWCNTs (Abb. 3.11d).

Vergleicht man noch die Gesamtladungsverteilung des DWCNTs mit der Summe der beiden SWCNTs (Abb. 3.11e), so findet man erwartungsgemäß eine partielle Umverteilung der Elektronen aus der Nähe der Atome in den Raum zwischen den Wänden, wobei der äußere, größere SWCNT deutlich mehr beiträgt.

Die Metallisierung des doppelwandigen Röhrchens lässt sich dagegen allein als Effekt des Energiealignments verstehen—die *gesamte* Bandstruktur des (7,0)-CNTs ist im Vergleich mit den Bändern des (16,0)-CNTs zu tieferen Energien verschoben.

### 3.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden mit Hilfe von einfachen Modellen und DFT-Grundzustandsrechnungen die elektronischen Eigenschaften von Kohlenstoff-Nanoröhrchen beschrieben. Im Rahmen des zone-folding Modells vernachlässigt man zunächst die Krümmung des SWCNTs und kann dessen Bandstruktur aus der von Graphene ableiten. Der klare Vorteil dieses Modells ist dessen Einfachheit. Viele Eigenschaften, wie die Dreier-Regel für metallische SWCNTs, lassen sich damit anschaulich erklären und die Vorhersagen stimmen für große Nanoröhrchen (Durchmesser  $> 1\text{--}2\text{ nm}$ ) sogar quantitativ mit Resultaten von ab-initio Rechnungen überein.

Bei den kleinsten Nanoröhrchen ist die Krümmung allerdings für wesentliche Abweichungen von den Vorhersagen des zone-folding Modells verantwortlich. Der Durchmesser weicht von dem des idealen Zylinders ab und in vielen, nach der Dreier-Regel metallischen CNTs, findet man ein kleines Gap von etwa 10 meV. Durch Rehybridisierung können zudem einzelne Bänder um einige Elektronenvolt verschoben werden sowie Aufspaltungen an den Bandschnittpunkten auftreten, wie es am Beispiel des (5,0)-CNTs demonstriert wurde.

Das doppelwandige Nanoröhrchen lässt sich sehr gut als Summe der beiden einzelnen SWCNTs beschreiben. Allerdings können durch das Alignment der Bandstrukturen sogar ursprünglich halbleitende SWCNTs zu einem metallischen DWCNT führen, wie am Beispiel des (7,0) @ (16,0)-DWCNTs gezeigt werden konnte.



## 4 Elektronen–Energieverlust– Spektroskopie (EELS) für Carbon Nanotubes

Nachdem im letzten Kapitel die Grundzustandseigenschaften von Nanoröhrchen theoretisch besprochen wurden, sollen jetzt Anregungen aus dem Grundzustand durch schnelle Elektronen betrachtet werden.

In letzter Zeit konnten deutliche Fortschritte auf experimenteller Seite erzielt werden. Konkret geht es um Experimente zur winkelaufgelösten Elektronen–Energieverlust–Spektroskopie (AR–EELS), die seit kurzem auch an *orientierten* Carbon Nanotubes durchgeführt werden können [62]. Somit werden ebenfalls Verbesserungen bei den theoretischen Modellen notwendig.

Ziel dieses Kapitels ist es, die Resultate von ab-initio Rechnungen, die auch die mikroskopische Struktur und insbesondere Lokalfeldeffekte berücksichtigen, vorzustellen und mit den experimentellen Daten zu vergleichen. Dabei wird sich weiterhin die enge Verwandtschaft von Graphene und Kohlenstoff–Röhrchen als sehr fruchtbar erweisen. Es ist aber zu beachten, dass sich mit der zusätzlichen Krümmung nicht nur die Bandstruktur, sondern vor allem die Symmetrie des Systems und damit auch die Auswahlregeln für Bandübergänge ändern. Daher müssen Feldrichtungen senkrecht zur Achse des CNTs sicher gesondert behandelt werden.

### 4.1 Plasmonen in CNTs

#### Herstellung von SWCNT–Proben

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, makroskopische Proben von Kohlenstoff–Nanoröhrchen herzustellen, z. B. in Lichtbögen zwischen Kohlenstoffelektroden, durch Laserablation oder mittels katalytischer Abscheidung aus der Gasphase (CVD). Allen gemein ist aber, dass der Wachstumsprozess nur sehr schwer gesteuert werden kann und ohne einen erheblichen Mehraufwand einfach ein Knäuel aus Bündeln von ein- und mehrwandigen Nanoröhrchen mit verschiedensten Durchmessern entsteht.

In den letzten Jahren wurden aber erhebliche Fortschritte erzielt [63]. Bei der chemischen Gasphasenabscheidung kann der Durchmesser und die Anzahl der Wände mittlerweile recht gut durch einen entsprechenden Katalysator (Nanokristalle in der Größe des gewünschten Tube–Durchmessers) und die Prozessführung gesteuert werden. Auch eine nachträgliche Filterung ist möglich.

Ein weiterer wichtiger Faktor bei der Herstellung von CNTs-Proben ist ihre Orientierung untereinander. Wird dem System während des Wachstumsprozesses keine Vorzugsrichtung aufgeprägt, so ist auch die Ausrichtung der CNTs zufällig verteilt. Um trotzdem Effekte der Anisotropie untersuchen zu können, muss dann die Messung mit Hilfe einer hohen Ortsauflösung auf einzelne Nanoröhrchen beschränkt werden.

Eigentlich ist man aber an winkel- bzw. impulsaufgelösten Messungen interessiert, um z. B. die anisotrope Bandstruktur untersuchen zu können. Dazu müssen die CNTs jedoch über einen größeren Raumbereich einheitlich orientiert sein. Man kann sie beispielsweise in elektrischen oder magnetischen Feldern ausrichten oder auch in orientierten Poren von Kristallen (z. B. in Zeoliten) züchten.

Vor kurzem gelang es Murakami *et al.* [64] einen Teppich aus vertikal orientierten, einwandigen Nanotubes auf einer Quarzoberfläche direkt wachsen zu lassen. Diese Proben konnten experimentell bereits ausführlich untersucht werden.

Einerseits ist die Ausrichtung der Nanoröhrchen im Rahmen einer Abweichung von weniger als  $30^\circ$  mittels optischer Absorptionsspektroskopie [65] sowie mit Hilfe von Elektronenbeugung und Röntgenabsorption nachgewiesen. Andererseits zeigten Untersuchungen dieser Proben im Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) von Einarsson *et al.* [66], dass die einwandigen Nanoröhrchen einen Durchmesser von etwa 2 nm besitzen und überraschenderweise nur sehr kleine Bündel aus 3–8 SWCNTs bilden. Sie haben damit eine quasi-eindimensionale Struktur und unterscheiden sich darin deutlich von den älteren Proben. Dort traten die SWCNTs in riesigen Bündeln auf und bildeten eher einen dreidimensionalen Kristall aus Nanoröhrchen (bulk-SWCNTs). Nun konnten erstmals Messungen an *isolierten, vertikal ausgerichteten*, einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhrchen (VASWCNT) durchgeführt werden.

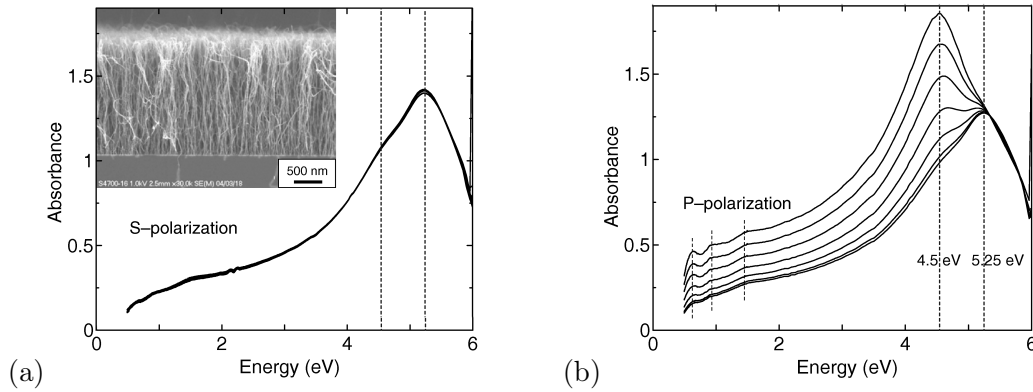
#### 4.1.1 Absorption für vertikal ausgerichtete SWCNTs

Murakami *et al.* [65] untersuchte die optische Absorption der VASWCNT-Proben für Energien bis zu 6 eV (siehe Abbildung 4.1). Die Spektren zeigen eine deutliche Anisotropie bei der Variation der Polarisationsrichtung und es können eindeutig Peaks bei 4.5 eV und 5.25 eV für eine Polarisation parallel bzw. senkrecht zur Tubeachse identifiziert werden. Da die Winkeländerung zwischen  $0^\circ$  und  $45^\circ$  nicht die Position der Peaks, sondern lediglich ihre Intensität beeinflusst, lassen sich die Absorptionsspektren offenbar als Summe der Spektren für parallele und senkrechte Komponente der Polarisation verstehen.

Die TDDFT-Rechnungen von Marinopoulos *et al.* [67] für SWCNTs mit wesentlich kleinerem Durchmesser stimmen qualitativ gut mit diesen Experimenten überein, indem sie jeweils einen wohldefinierten Peak im Absorptionsspektrum für eine Polarisationsrichtung senkrecht und parallel zur Tubeachse finden.

Für eine *parallele Polarisation* wurde dabei gezeigt, dass weder Lokalfeldeffekte noch Wechselwirkungen zwischen den einzelnen SWCNTs eine wesentliche Rolle für die Absorption spielen. Diese Situation ändert sich entscheidend bei *senkrechter Polarisation*. Physikalisch gesehen induziert das äußere Feld senkrecht zu einem isolierten Nanoröhrchen nämlich eine entgegengesetzte mikroskopische Polarisation. Effektiv wirkt





**Abb. 4.1:** Experimente von Murakami *et al.* [65] zur optischen Absorption an VASWCNTs für verschiedene Polarisationsrichtungen: (a) senkrechte Polarisierung und (b) Polarisierung unter verschiedenen Winkeln  $\theta$  gegen die Tubeachse von 90° bis 45° für das oberste Spektrum.

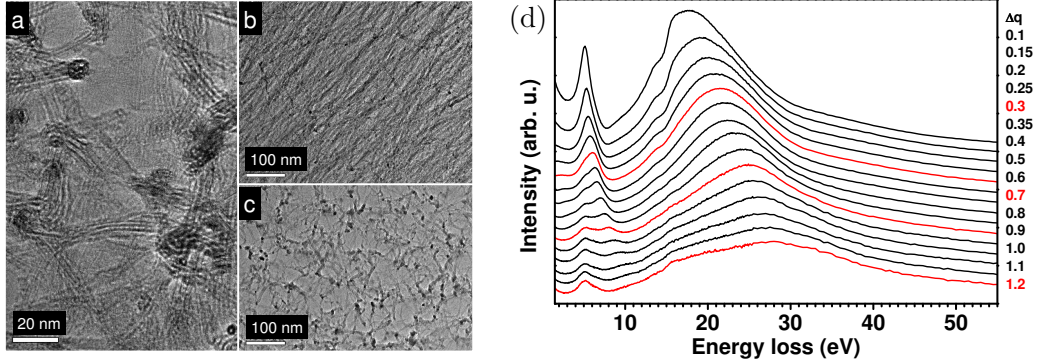
damit ein deutlich schwächeres Feld und die Absorption wird durch diese Lokalfeldkorrekturen stark verringert (Entpolarisierungs-Effekt). Allerdings können an den isolierten Systemen z. B. noch Oberflächenplasmonen angeregt werden, so dass trotzdem einzelne scharfe Peaks sichtbar sind. Mit zunehmender Wechselwirkung zwischen den CNTs nimmt die Lokalisierung der Elektronen und damit auch das Entpolarisierungsfeld ab. Statt eines einzelnen Absorptionspeaks findet man breite Absorptionsbanden und kollektive Anregungen wie sie in Festkörpern üblich sind. Damit spielen sowohl Lokalfeldeffekte, als auch Wechselwirkungen zwischen den einzelnen SWCNTs eine wesentliche Rolle für eine Polarisierung senkrecht zur Tubeachse.

#### 4.1.2 EELS für SWCNTs

In der Arbeitsgruppe von T. Pichler wurde nun die Plasmonendispersion nicht nur für VASWCNTs, sondern für verschiedene SWCNT-Proben mit Hilfe der winkel aufgelösten Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie untersucht. Sie führten Experimente bei kleinen Verlustenergien (unter 40 eV) mit einer hohen Energieauflösung ( $\Delta E < 200$  meV) und gleichzeitig einer guten Auflösung im Impulsübertrag ( $\Delta q < 0.05$  Å<sup>-1</sup>) durch.

In ihren Untersuchungen an unorientierten SWCNT-Bündeln [68] fanden sie sowohl nicht-dispersive als auch dispersive Peaks in den Spektren. Erstere werden als Anregungen zwischen lokalisierten Zuständen für eine Polarisierung senkrecht zur Tubeachse interpretiert. Da lokalisierte Zustände flache Bänder besitzen, sind die zugehörigen Interbandübergänge dispersionslos. Letztere entsprechen dagegen Elektronenoszillationen (Plasmonen) der  $\pi$ - bzw. der  $(\pi + \sigma)$ -Elektronen entlang der Tubeachse und zeigen eine bandabhängige Dispersion, die zumindest ähnlich zur Dispersion in Graphit ist.

Die Untersuchungen an magnetisch orientierten Bündeln (bulk-SWCNT) von Liu *et al.* [69] unterstützen diese Interpretation und zeigen, dass die Dispersion des  $\pi$ -Plasmons anisotrop, nämlich schwächer für Impulsüberträge senkrecht zur Tubeachse ist.



**Abb. 4.2:** TEM-Aufnahmen der vertikal ausgerichteten SWCNTs zeigen (a) kleine Bündel von SWCNTs, die (b) orientiert (Seitenansicht) und (c) isoliert (Aufsicht) sind. Zusätzlich wurden an diesen Proben (d) Energieverlust-Spektren für verschiedene Impulsüberträge  $\Delta q < 1.2 \text{ \AA}^{-1}$  gemessen [62]. Man erkennt deutlich die Dispersion des  $\pi$  und  $(\pi+\sigma)$ -Plasmons (vgl. Abb. 4.3a).

#### 4.1.3 EELS für vertikal ausgerichtete SWCNTs

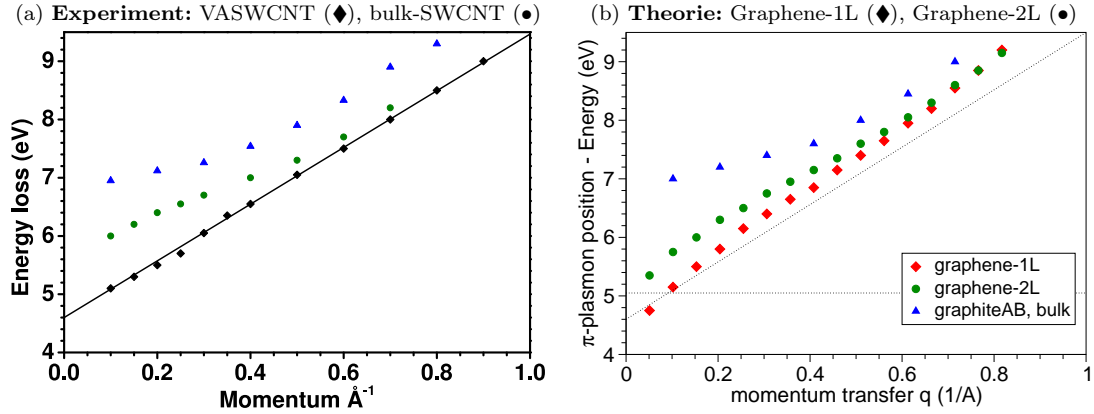
Die aktuellen EELS-Messungen an isolierten und vertikal orientierten Nanoröhrchen (VASWCNT) von Kramberger *et al.* [62] erlauben nun eine detaillierte Interpretation. Dazu sind die experimentellen Energieverlust-Spektren für verschiedene Impulsüberträge  $q$  unter einem Winkel von  $45^\circ$  zur Tubeachse in Abb. 4.2d aufgetragen.

##### Interpretation der Peaks

Konzentriert man sich auf das Spektrum mit kleinstem Impulsübertrag ( $q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ ), erkennt man zunächst die  $\pi$ - und  $(\pi+\sigma)$ -Plasmonen bei 5.1 eV bzw. 17.6 eV wieder. Beide liegen bei deutlich tieferen Energien als in bulk-SWCNTs oder Graphit, wie es für Systeme ohne Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Tubes zu erwarten ist [66] (siehe auch Abschnitt 2.3.3).

Mit zunehmendem Impulsübertrag  $q$  spalten die beiden Peaks jeweils in einen nicht-dispersiven sowie dispersiven Anteil auf und können wieder als Anregungen zu einem Impulsübertrag senkrecht bzw. parallel zur Tubeachse interpretiert werden. Diese Annahme ist durch zwei Argumente gerechtfertigt:

- (i) Zum einen erhöht sich die Intensität des nicht-dispersiven Peaks gegenüber dem dispersiven, wenn der Impulsübertrag  $q = 0.65 \text{ \AA}^{-1}$  im Experiment senkrecht statt parallel zur Tubeachse gewählt wird (ohne Abbildung).
- (ii) Zum anderen liefern die oben beschriebenen Untersuchungen von Murakami *et al.* [65] zur optischen Absorption dieser Proben ein konsistentes Bild. Ein direkter Vergleich der beiden Experimente ist möglich, weil für isolierte Systeme die makroskopische Abschirmung der Elektronen unwesentlich ist. Die Energieverlust-Funktion für verschwindenden Impulsübertrag  $q \rightarrow 0$  ist damit nach Gl. (2.57) identisch zum Absorptionsspektrum mit einer Polarisation in Richtung  $q$ . Die Extrapolation der EEL-Spektren liefert nun eine Peak-Position von 5.1 eV für den nicht-dispersiven (senkrechten) bzw. 4.6 eV für den



**Abb. 4.3:** Dispersion des  $\pi$ -Plasmons im Vergleich zwischen (a) dem Experiment für isolierte, vertikal ausgerichtete SWCNTs aus Abb. 4.2b (◆), für gebündelte, orientierte bulk-SWCNTs (●) sowie Graphit (▲) [62, 69, 70] und (b) eigenen RPA-Rechnungen zu Graphene-Modellsystemen und Graphit (vgl. Abb. 4.8b für Richtung  $\Gamma M$ ). Die experimentellen Resultate zur Plasmonendispersion des (nicht)dispersiven Peaks in VASWCNTs sind gepunktet angedeutet.

dispersiven (parallelen) Peak bei verschwindendem Impulsübertrag  $q \rightarrow 0$ . Diese Werte stimmen ausgezeichnet mit den Resultaten der Absorptionsexperimente von 5.25 eV bzw. 4.5 eV überein (siehe Abschnitt 4.1.1).

### Lineare Dispersion

Es bleibt also die Dispersion der Anregungen parallel zur Achse des Nanoröhrchens zu beschreiben. Konkret soll es im weiteren um die Dispersion des  $\pi$ -Plasmons gehen, die in Abbildung 4.3a für die verschiedenen Systeme aufgetragen ist.

Die VASWCNTs zeigen erstaunlicherweise eine exakt *lineare* Dispersion. Für ein eindimensionales System wird das zwar im Prinzip auch erwartet (siehe Abschnitt C), jedoch mit verschwindender Energie für Impulsüberträge  $q \rightarrow 0$  (akustisches Plasmon).

Vergleicht man mit den gebündelten bulk-SWCNTs, so unterscheidet sich die Dispersion nur für kleine Impulsüberträge. Der Einfluss der Wechselwirkung zwischen den Nanoröhrchen verschwindet also für große  $q$  bzw. kurze Wellenlängen.

Die bereits bemerkte Ähnlichkeit zur Plasmonendispersion in Graphit für Impulsüberträge parallel zu den Ebenen erweist sich als zu grob. Zum einen hat sie, wie üblich in dreidimensionalen Festkörpern, eine quadratische Form. Zum anderen ist sie um mehr als 1 eV gegenüber den Resultaten für SWCNTs zu höheren Energien verschoben. Es stellt sich daher die Frage nach besseren Modellsystemen zur Beschreibung der Dispersion in isolierten und gebündelten SWCNTs.

#### 4.1.4 Modellsysteme

Wie bei den Grundzustandsrechnungen ist eine ab-initio Rechnung für die SWCNTs mit Durchmessern im Nanometerbereich nicht nur unmöglich, sondern auch unnötig, wenn man sich auf Impulsüberträge parallel zur Achse des Nanotubes konzentriert.

Es liegt nahe, für isolierte SWCNTs die Krümmung zu vernachlässigen und stattdessen *Graphene* mit einem Impulsübertrag parallel zur Ebene als Modellsystem zu betrachten.

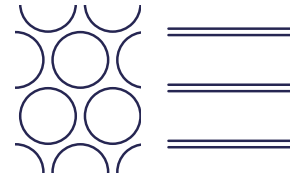
Komplizierter ist die Berücksichtigung von Wechselwirkungen für Nanoröhrchen, die in großen Bündeln auftreten. Marinopoulos *et al.* [67] zeigte bereits mit Hilfe von RPA-Rechnungen die große Ähnlichkeit der Verlustspektren von isolierten (3,3)-SWCNTs und Graphene bzw. zwischen wechselwirkenden (3,3)-SWCNTs und Graphit.

Etwas anders ist die Situation für die Proben von bulk-SWCNTs, die in den Experimenten verwendet wurden. Der Durchmesser des CNTs ist mit einigen Nanometern nämlich deutlich größer als der Abstand zwischen benachbarten Nanoröhrchen, der vergleichbar mit dem Graphit-Ebenenabstand  $d_0 = 3.3 \text{ \AA}$  ist. An Stelle von Graphit ist also eine *Graphene-Doppelschicht* (Graphene-2L) zur Modellierung von gebündelten SWCNTs mit großem Durchmesser zu verwenden (genauso wie für isolierte DWCNTs). Die Grundzustandseigenschaften von Graphene-1L und Graphene-2L wurden bereits ausführlich in Abschnitt 3.1 im Rahmen von DFT-Rechnungen besprochen. Im Folgenden werden nun die dazugehörigen TDDFT-Rechnungen zur Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie erläutert.

Dabei wird sich zeigen, dass die Plasmonendispersion in SWCNTs und die Dispersion in den genannten Modellsystemen sowohl qualitativ als auch quantitativ übereinstimmt. Zum Vergleich mit den experimentellen Resultaten sind die wichtigsten Ergebnisse aus Abschnitt 4.2.2 bereits in Abbildung 4.3b dargestellt, ohne sie hier diskutieren zu wollen. Sie zeigen, dass sich in der Tat isolierte SWCNTs in Achsenrichtung fast wie Graphene verhalten und Wechselwirkungen zwischen gebündelten SWCNTs durch die Wechselwirkung *zweier* (und nicht unendlich vieler) Graphene-Ebenen beschrieben werden können.



**Abb. 4.4:** Graphene-1L für isolierte VASWCNTs.



**Abb. 4.5:** Graphene-2L für gebündelte SWCNTs.

## 4.2 Plasmonen in Graphene

In diesem Abschnitt soll vordergründig die  $\pi$ -Plasmonendispersion in graphitartigen Systemen für Impulsüberträge *parallel* zur Graphene-Ebene theoretisch untersucht werden. Dabei beschränkt man sich auf RPA-Rechnungen (mit Lokalfeldeffekten) und vernachlässigt Austausch- und Korrelationseffekte für die betrachteten Systeme komplett.

Graphit wurde von Marinopoulos *et al.* [71] mit Hilfe von RPA-Rechnungen bereits ausführlich untersucht. Die quadratische Dispersion des  $\pi$ -Plasmons ist dabei für große Impulsüberträge  $q > 0.7 \text{ \AA}^{-1}$  auch innerhalb der Ebene in geringem Maße anisotrop (d.h. entlang  $\Gamma\text{M}$  vs.  $\Gamma\text{K}$ , siehe Abb. 4.6).

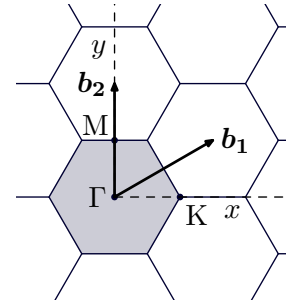


Abb. 4.6:  $k$ -Raum.

Zusätzlich führten sie auch Rechnungen für den doppelten und dreifachen Ebenenabstand durch, um den Einfluss der Wechselwirkung zu studieren. Am auffälligsten ist die Verschiebung des  $(\pi + \sigma)$ -Plasmons zu tieferen Energien für schwach wechselwirkende Systeme. Gleichzeitig werden Lokalfeldeffekte zunehmend wichtiger. Der Grenzfall der isolierten Graphene-Schicht wurde nicht untersucht. Die Rechnungen werden in dieser Diplomarbeit zur Klärung der folgenden Fragen weitergeführt:

1. Für welchen *Graphit-Ebenenabstand*  $d$  können Wechselwirkungen tatsächlich vernachlässigt werden? Wann können SWCNTs als isoliert betrachtet werden?
2. Wie sehen die Verlustspektren für *Graphene-1L* und *Graphene-2L* für verschiedene Richtungen innerhalb der Ebene aus? Sind diese Modellsysteme zur Beschreibung der Experimente an SWCNTs geeignet? Welchen Einfluss haben die Wechselwirkungen auf die  $\pi$ -Plasmonendispersion?
3. Warum ist die Dispersion in Graphene-1L annähernd *linear* wie in VASWCNTs? Welchen Einfluss hat dabei die spezielle Bandstruktur von Graphene und was bewirken Lokalfeldeffekte?

### 4.2.1 Von Graphit zu Graphene

#### Vorbetrachtungen

Zur Beantwortung der ersten Frage werden RPA-Spektren für einen unendlichen Stapel von Graphit-Schichten mit unterschiedlichen Ebenenabständen  $d$  von  $d_0 = 3.33 \text{ \AA}$  wie in Graphit bis zu  $40 \cdot d_0$  berechnet. Der Impulsübertrag wird in Richtung  $\Gamma\text{M}$  parallel zur Ebene gewählt ( $q_1 = 0.269 \text{ \AA}^{-1}$  bzw.  $q_2 = 1.345 \text{ \AA}^{-1}$ ). In diesem Fall ist der Einfluss des Stackings selbst für Graphit vernachlässigbar und man kann sich auf die einfachere AA-Schichtung mit nur zwei Atomen in der Elementarzelle beschränken.

Wie in Abschnitt 2.4, beschrieben werden zunächst mit ABINIT die Kohn-Sham-Energien und Wellenfunktionen des Grundzustandes mit Hilfe der DFT in der lokalen Dichteap-

$d/d_0$	$d$ [Å]	k-Punkt-Gitter	npwfn	nbands	npwmat
1	3.33	$11 \times 11 \times 5$	207	30	23
2.5	8.33	$11 \times 11 \times 5$	387	50	27
5	16.7	$11 \times 11 \times 3$	781	60	59
10	33.3	$11 \times 11 \times 1$	1555	70	111
20	66.7	$11 \times 11 \times 1$	3007	150	307
40	133.2	$11 \times 11 \times 1$	4983	200	609

**Tab. 4.1:** DP-Parameter für Testrechnungen in Graphit mit wachsenden Schichtabständen  $d$ .

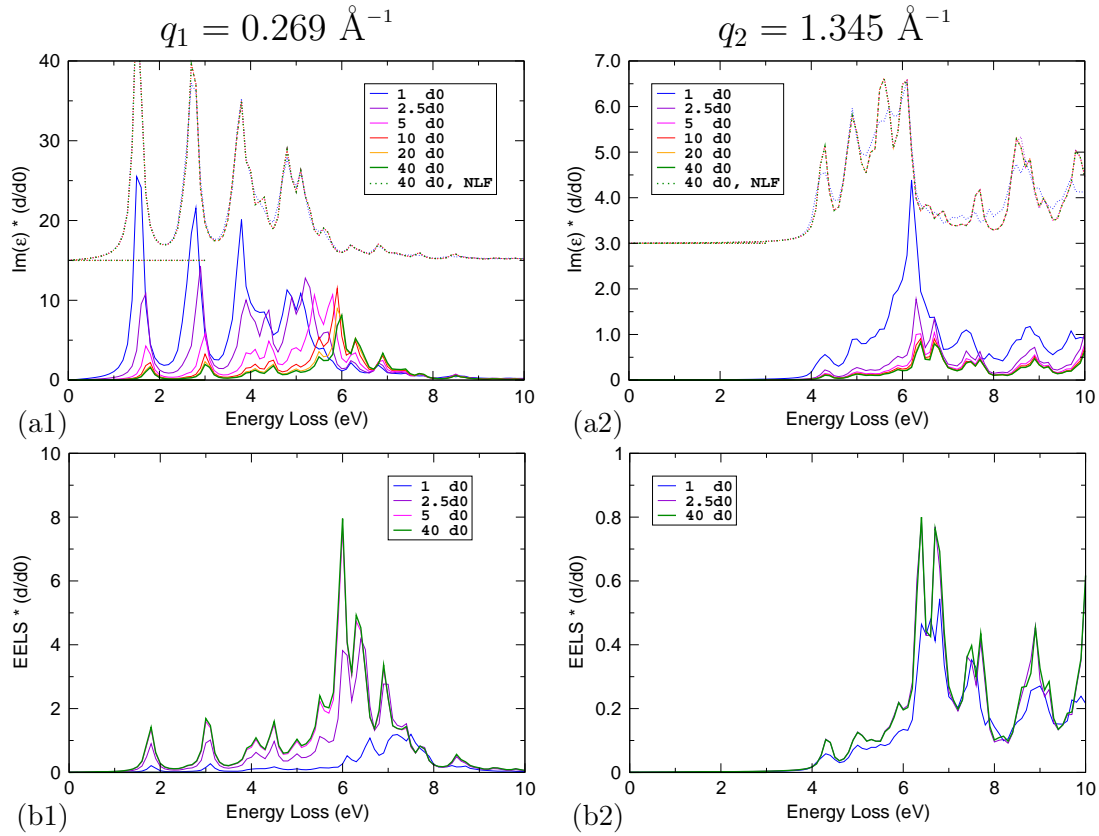
proximation berechnet. Anschließend kann mit dem DP-Code die gesuchte makroskopische dielektrische Funktion  $\bar{\epsilon}$  und die Energieverlust-Funktion  $\text{Im}\{-1/\bar{\epsilon}\}$  im Rahmen der RPA bestimmt werden (siehe Gl. (2.44), (2.48)). Dabei stellt sich immer die Frage nach der Konvergenz der Rechnungen. Wie sind z. B. die Parameter aus den Konvergenztests für Graphit anzupassen, wenn der Ebenenabstand  $d$  verdoppelt wird?

Das Ziel bei der Wahl der Parameter sollte immer sein, vergleichbare Rechnungen für die verschiedenen Systeme durchzuführen, also die gleichen k-Punkte, ähnliche Cutoff-Vektoren und analoge Bänder zu verwenden. Es gibt dabei zwei Punkte zu beachten:

(i) Bei der Verdopplung des Ebenenabstandes  $d$  wird auch die Superzelle größer und der Basisvektor senkrecht zur Ebene  $\mathbf{b}_3$  im reziproken Raum damit auf die Hälfte verkürzt. Es liegen folglich nur noch halb so viele k-Punkte in der nun verkleinerten Brillouin-Zone. Gleichzeitig verdoppelt sich in etwa die Anzahl der reziproken Gittervektoren, die kleiner als ein gewählter Cutoff-Gittervektor  $\mathbf{G}_{\text{cut}}$  sind. Da diese Größe die minimale Wellenlänge der Fluktuationen festlegt und etwa konstant sein sollte, muss sowohl der Parameter **npwfn** als auch **npwmat** verdoppelt werden (siehe Abschnitt 2.4).

(ii) Analog verdoppelt sich auch die Anzahl der Bänder der freien Elektronen oberhalb der Fermi-Energie durch die Rückfaltung in die kleinere Brillouin-Zone. Diese Zustände ähneln ebenen Wellen und weisen eine parabelförmige Banddispersion mit einem Minimum bei  $\Gamma$  auf (vgl. [71]). Selbst wenn Übergänge in diese zusätzlichen Bänder keinen Beitrag liefern, so muss doch die Anzahl der Bänder **nbands** erhöht werden, um die darüberliegenden Leitungsbänder auch weiter in die Rechnungen einzubeziehen.

Diese Trends wurden in den Konvergenztests für  $d = 10 \cdot d_0$  und  $d = 40 \cdot d_0$  bestätigt. Dabei ist die Zahl der ebenen Wellen **npwfn** besonders problematisch für kleine Impulsüberträge, **npwmat** und **nbands** dagegen für große Impulsüberträge. In Tabelle 4.1 sind alle wichtigen Parameter für die folgenden Rechnungen noch einmal zusammengefasst. Zusätzlich ist zu beachten, dass die Geometrie nicht noch einmal relaxiert wurde (die Kräfte auf die Atome blieben aber auch klein). Außerdem liegen die k-Punkte in der Ebene *nicht* ausreichend dicht, was zur Übergewichtung einzelner Übergänge und damit zu Zacken im Spektrum führt (vgl. Peaks bei 2, 3 und 4 eV in Abb. 4.7 sowie Abb. 4.8a). Man kann also nicht direkt mit Experimenten vergleichen, wohl aber den Einfluss der Ebenen-Wechselwirkung studieren.



**Abb. 4.7:** Einfluss der Ebenenwechselwirkung auf (a) den Imaginärteil der dielektrischen Funktion  $\text{Im}\{\bar{\epsilon}\}$  und (b) die Energieverlust-Funktion  $\text{Im}\{-1/\bar{\epsilon}\}$  für einen kleinen und großen Impulsübertrag. Rechnungen zu  $\text{Im}\{\bar{\epsilon}\}$  ohne Lokalfeldeffekte sind gepunktet dargestellt und für isolierte Schichten (grün) stimmen  $\text{Im}\{\bar{\epsilon}\}$  und  $\text{Im}\{-1/\bar{\epsilon}\}$  überein (Abschirmung verschwindet,  $\text{Re}\{\bar{\epsilon}\} \rightarrow 1$ ).

## Die dielektrische Funktion

In Abbildung 4.7a ist der Imaginärteil der mit dem Volumen der Elementarzelle  $\Omega$  skalierten dielektrischen Funktion  $\Omega \cdot \text{Im}\{\bar{\epsilon}\}$  für die beiden ausgewählten Impulsüberträge dargestellt.

Werden Lokalfeldeffekte komplett *vernachlässigt* (2.51) und das System damit wie ein homogenes 3D-Elektronengas behandelt, so spielt der Ebenenabstand  $d$  faktisch keine Rolle. Man findet lediglich die erwartete Skalierung mit dem Volumen der Elementarzelle nach Gl. (2.58):  $\bar{\epsilon}^{\text{NLF}} - 1 \propto \Omega^{-1}$ . Der Realteil (nicht gezeigt) konvergiert also gegen 1, was einer verschwindenden Abschirmung in isolierten Systemen entspricht.

Mit Lokalfeldkorrekturen (2.50) sind dagegen wesentlich größere Abstände (bis zu  $15 \cdot d_0$ ) notwendig, damit Ebenen-Wechselwirkungen verschwinden. Dabei sind nicht alle Elemente der Matrix  $\epsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$  gleich wichtig. Bis auf kleine Abweichungen genügt es sogar, ausschließlich Matrixelemente für  $\mathbf{G}$  und  $\mathbf{G}'$  parallel zur  $z$ -Achse in die Berechnung von



$\bar{\varepsilon}$  einzubeziehen. Damit werden Inhomogenitäten senkrecht zur Ebene berücksichtigt, die Graphit-Schicht selbst aber wie ein homogenes 2D-Elektronengas behandelt.

Bleibt man in diesem einfachen Bild, so induzieren parallele Impulsüberträge  $\mathbf{q}$  in jeder Schicht mikroskopische Elektronendichte-Fluktuationen, die zu schwachen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Ebenen führen. Diese Wechselwirkungen werden durch die Wellenlänge  $2\pi/q$  und den Abstand  $d$  bestimmt, wobei Systeme mit gleichem Parameter  $qd = \text{const}$  aus Skalierungsgründen ähnlich starke Wechselwirkungen besitzen sollten. So lässt sich der Trend verstehen, dass für größere Impulsüberträge  $\mathbf{q}$  geringere Ebenenabstände  $d$  zur Konvergenz ausreichen, obwohl LFE ebenfalls wichtiger werden.

### Das Energieverlust-Spektrum

Für die Konvergenz des Elektronen-Energieverlust-Spektrums *ohne* Lokalfeldeffekte sind sehr große Distanzen bis  $40 \cdot d_0$  notwendig (nicht abgebildet), wobei die dielektrische Funktion  $\bar{\varepsilon}$  lediglich mit dem Volumen  $\Omega$  skaliert wird. Diese langsamere Konvergenz ist aber auch physikalisch verständlich, da im Vergleich zu  $\text{Im}\{\bar{\varepsilon}\}$  nun die langreichweitige Komponente des Coulomb-Potentials  $v_0$  in die Berechnung des Verlustspektrums  $\text{Im}\{-1/\bar{\varepsilon}\}$  mit eingeht [34, Abschnitt 6.3].

Werden Lokalfeldeffekte, also zusätzlich alle mikroskopischen Komponenten des Coulomb-Potentials  $\bar{v}$  aus Gl. (2.33) mit berücksichtigt, so reicht dagegen schon eine Verdreifachung des normalen Graphit-Ebenenabstandes  $d_0$  aus, um isolierte Schichten zu erhalten (siehe Abbildung 4.7b). Physikalisch wird nun die für die langsame Konvergenz verantwortliche Coulomb-Wechselwirkung  $v_0$  durch mikroskopische Polarisationen abgeschirmt.

Im Unterschied zu den Rechnungen von Sottile [34] für isolierte Argon-Atome konvergiert hier  $\text{Im}\{-1/\bar{\varepsilon}\}$  mit LFE schneller als  $\text{Im}\{\bar{\varepsilon}\}$ .

### Isolierte Schichten: Graphene

Die jeweils minimalen Abstände zwischen den periodisch fortgesetzten Graphit-Schichten, für die  $\text{Im}\{\bar{\varepsilon}\}$  bzw.  $\text{Im}\{-1/\bar{\varepsilon}\}$  den Grenzwert des isolierten Graphenes annehmen, sind noch einmal in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die beiden Spektren konvergieren zwar unterschiedlich schnell, sind aber nach Gl. (2.57) für das isolierte System identisch (vgl. grüne Kurven für  $d = 40 \cdot d_0$  in Abb. 4.7). Natürlich braucht man für den isolierten Fall nur dasjenige Spektrum zu berechnen, welches schneller konvergiert.

Die Peaks in den Energieverlust-Spektren entsprechen damit weniger den gewohnten kollektiven Anregungen (Plasmonen), die durch die Nullstellen der dielektrischen Funktion  $\bar{\varepsilon} \approx 0$  bestimmt werden, sondern eher elektronischen Interbandübergängen. Wegen des fließenden Übergangs sollen sie trotzdem als Plasmonen bezeichnet werden. Wie in Abschnitt 2.3.3 beschrieben, ist die Ursache für diesen Wandel die verschwindende Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung mit  $\text{Re}\{\bar{\varepsilon}\} \rightarrow 1$  in isolierten Systemen.



Konvergenz	(a) mit LFE		(b) ohne LFE	
$q$ [1/Å]	EELS	EPS	EELS	EPS
0.3	$d > 10$ Å	$d > \mathbf{50}$ Å	$d > \mathbf{130}$ Å	$d > 4$ Å
1.3	$d > 7$ Å	$d > \mathbf{15}$ Å	$d > \mathbf{60}$ Å	$d > 7$ Å

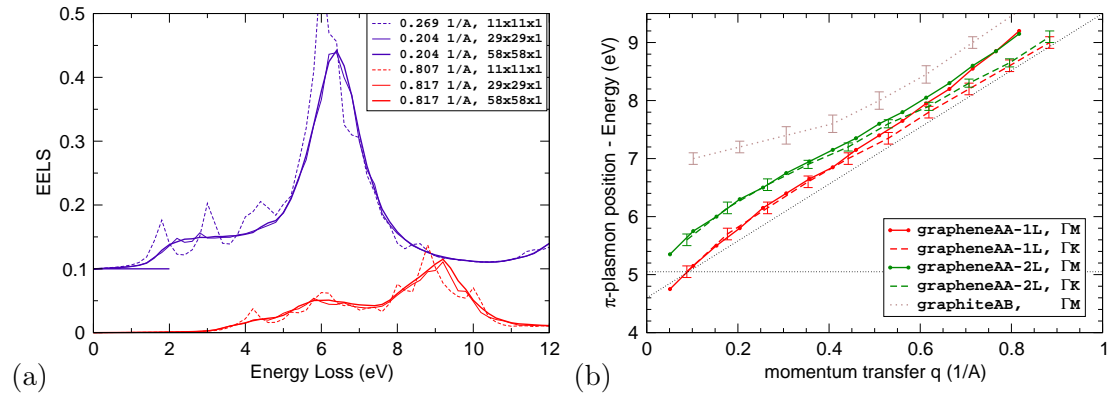
**Tab. 4.2:** Minimaler Abstand  $d$  zwischen den Graphit-Ebenen, ab dem Wechselwirkungen keinen Einfluss auf das Verlustspektrum  $\text{Im}\{-1/\bar{\epsilon}\}$  (EELS) oder die dielektrische Funktion  $\bar{\epsilon}$  (EPS) mehr haben (mit und ohne LFE). Hervorgehoben sind die Abstände für  $\text{Im}\{\bar{\epsilon}\} = \text{Im}\{-1/\bar{\epsilon}\}$ .

## Zusammenfassung

- *Lokalfeldkorrekturen sind entscheidend* für die Spektren sowie die Wechselwirkung zwischen den Schichten bei Impulsüberträgen parallel zu den Graphit-Ebenen.
- Die *Ebenen-Wechselwirkung* kann im Modell homogener Schichten behandelt werden. Ihr Einfluss auf die Spektren nimmt mit wachsendem Impulsübertrag  $q$  ab.
- Die dielektrische Funktion  $\bar{\epsilon}$  hängt stärker von der Ebenen-Wechselwirkung ab als die Verlustfunktion  $\text{Im}\{-1/\bar{\epsilon}\}$  (mit LFE).
- Ab *Distanzen von 30 – 50 Å* zwischen periodisch fortgesetzten Graphit-Schichten können diese als isoliert angesehen werden. Wegen der reduzierten Abschirmung verschwindet in diesen Systemen der Unterschied zwischen  $\text{Im}\{-1/\bar{\epsilon}\}$  und  $\text{Im}\{\bar{\epsilon}\}$ .
- Für die Rechnungen zu *Graphene* reichen bereits Abstände  $d > 10$  Å aus, um das Energieverlust-Spektrum einer isolierten Schicht zu berechnen, nämlich je nachdem, ob LFE berücksichtigt werden oder nicht als  $\text{Im}\{-1/\bar{\epsilon}\}$  bzw. als  $\text{Im}\{\bar{\epsilon}\}$ .

Allerdings ist es problematisch, aus diesen Rechnungen direkt Aussagen für die Wechselwirkung zwischen SWCNTs abzuleiten. Einerseits kann man erwarten, dass die Wechselwirkung zwischen den gekrümmten Oberflächen wesentlich schwächer ist. Andererseits sollten nicht unendlich viele Graphit-Schichten, sondern vielmehr nur zwei, ansonsten isolierte Schichten betrachtet werden (siehe Abschnitt 4.2.2).

Im Unterschied zu früheren Untersuchungen wie in [71] sind aber konkrete Werte für den minimalen Ebenenabstand ermittelt worden und es können nun genauere Rechnungen an isolierten Graphene-Schichten durchgeführt werden.



**Abb. 4.8:** (a) Konvergenz für Graphene-1L bzgl. der Anzahl der k-Punkte für ähnliche Impulse. (b) Richtungsabhängige Plasmonendispersion für Graphene-1L und 2L (mit LFE) sowie gepunktet die Experimente aus Abb. 4.2 für den (nicht)dispersiven  $\pi$ -Plasmon in VASWCNTs.

## 4.2.2 Modellsysteme: Graphene-1L und Graphene-2L

### Vorbetrachtungen

Im Folgenden soll es um die zweite Frage, also den Vergleich mit dem Experiment gehen. Dazu werden RPA-Rechnungen zur Plasmonendispersion in Graphene-1L und Graphene-2L für Impulsüberträge in der Ebene durchgeführt.

Die Höhe der Superzelle wurde mit  $c = 10 \cdot d_0 = 33.3 \text{ \AA}$  in allen Rechnungen deutlich über dem notwendigen Abstand von  $10 \text{ \AA}$  gewählt. Damit können auch Impulsüberträge kleiner als  $0.3 \text{ \AA}^{-1}$  und sogar Doppelschicht-Systeme mit verschiedenen Abständen in der gleichen Superzelle betrachtet werden, ohne dass Wechselwirkungen mit den künstlichen Replikas zu befürchten sind. Die Rechnungen bleiben damit immer direkt vergleichbar.

Die Parameter für ABINIT und DP aus Tabelle 4.1 für diesen Abstand werden in allen Systemen als vollständig konvergiert übernommen (Kürzel: opt). Für den Vergleich mit dem Experiment reicht schon eine geringere Energieauflösung von  $0.2 \text{ eV}$  aus, dafür sind aber deutlich mehr k-Punkte notwendig, um genügend viele Impulsüberträge betrachten zu können. Für die Rechnungen zur Plasmonendispersion wurde deswegen ein  $58 \times 58 \times 1$ -Gitter gewählt (zur Konvergenz vgl. Abb. 4.8a). Alle zusätzlichen Konvergenztests haben gezeigt, dass die opt-Parameter für npwmat, nbands und npwfn meist sogar deutlich zu groß sind und entsprechend verringert werden können (Kürzel: fast).

Für Graphene-2L wurde als Abstand der beiden Schichten ohne eine weitere Relaxation der Struktur der Graphit-Ebenenabstand

graphene-1L, opt

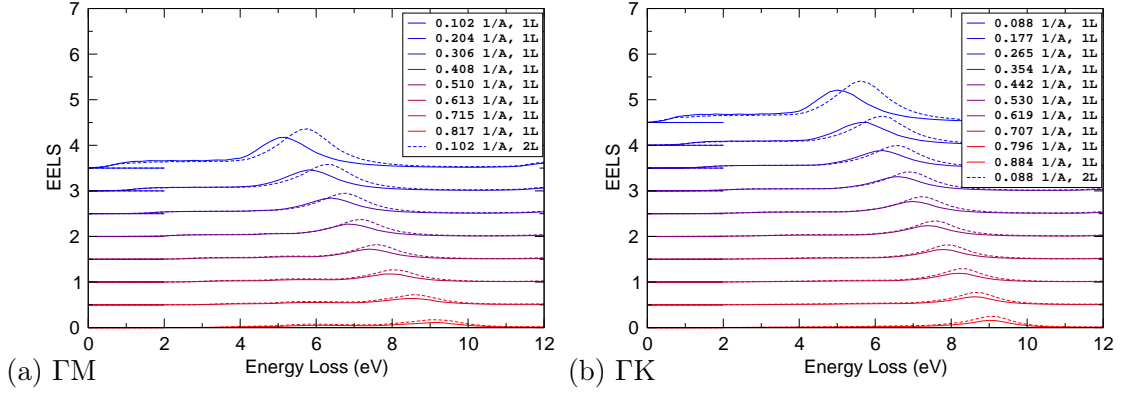
```
# rpa, 10d0
npwfn 1555
nbands 70
npwmat 111
```

graphene-1L, fast

```
# 58x58x1,10d0
# (1h, 900Mb)
npwfn 1003
nbands 30
npwmat 111
lomo 2
domega 0.2
```

graphene-2L, fast

```
# 58x58x1,10d0
# (1h, 1700Mb)
npwfn 1003
nbands 50
npwmat 49
lomo 2
domega 0.2
```



**Abb. 4.9:** Elektronen-Energieverlust-Spektren für Graphene-1L (durchgezogen) und 2L (gestrichelt) in Abhängigkeit des Impulsübertrages (a) in Richtung  $\Gamma M$  bzw. (b)  $\Gamma K$  (zur Dispersion siehe Abb. 4.8b). Die Rechnungen wurden mit Lokalfeldeffekten in RPA durchgeführt.

$d_0$  gewählt. Das Stacking (AA oder AB) hatte nie Auswirkungen auf die Spektren (anders als bei senkrechten Impulsüberträgen).

### Richtungsabhängige Plasmonendispersion

In Abbildung 4.9 sind die konvergierten Elektronen-Energieverlust-Spektren für isoliertes Graphene-1L durchgezogen und für Graphene-2L gestrichelt dargestellt. Die Rechnungen wurden dabei in RPA mit Lokalfeldeffekten (2.50) durchgeführt. Da die Graphit-Schicht zusätzlich in der Ebene anisotrop ist, müssen die Richtungen  $\Gamma M$  und  $\Gamma K$  unterschieden werden.

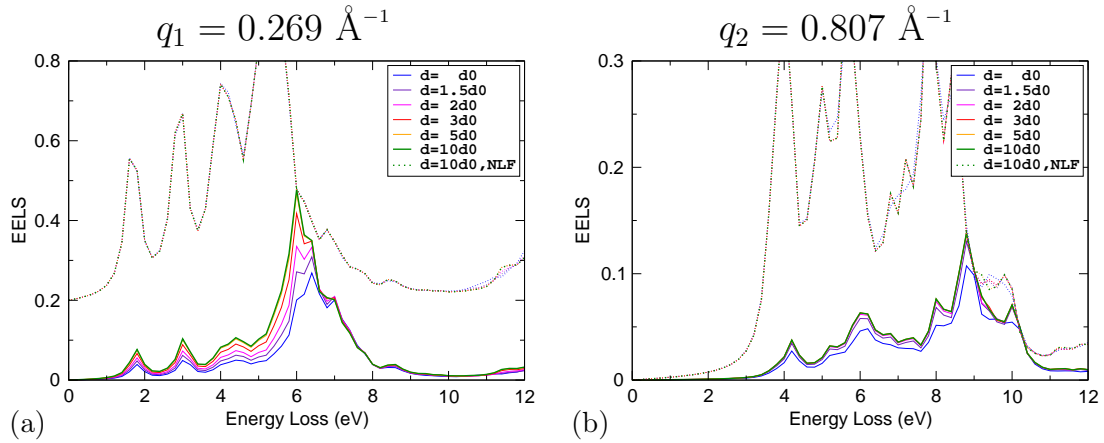
Die Verlustspektren besitzen in diesem Energiebereich einen einzigen Peak, den bekannten  $\pi$ -Plasmon. Die Intensität sinkt wie erwartet mit zunehmendem Impulsübertrag und ist in Graphene-2L etwas größer als in Graphene-1L, das nur halb so viele Atome hat.

Für jedes Spektrum wurde die Peakposition (mit einer Unsicherheit von einigen 100 meV) bestimmt und in Abbildung 4.8b über dem Impulsübertrag  $q$  aufgetragen. Bemerkenswert ist zunächst die nahezu *lineare* Dispersion für Graphene-1L, die im folgenden Abschnitt 4.2.3 genauer untersucht werden soll.

Für kleine Impulsüberträge  $q < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$  führt die Ebenen-Wechselwirkung zu einem deutlichen Unterschied zwischen Graphene-1L und 2L, der mit wachsendem  $q$  verschwindet. Das wird auch theoretisch für das homogene 2D-Elektronengas erwartet (siehe Gl. (C.3)). In diesem Modell ist eine Doppelschicht mit  $qd_0 \gg 1$  (also  $q \gg 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ ) nicht mehr von der Einzelschicht zu unterscheiden.

Allerdings nimmt für große Impulsüberträge der Einfluss der Anisotropie in der Ebene zu. Wie in Graphit [71] findet man eine Richtungsabhängigkeit für  $q > 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ , also bei Wellenlängen unterhalb von 1 nm, mit denen auch die atomare Struktur (beim Nächsten-Nachbarn-Abstand von 0.14 nm) wichtig wird.

Der Vergleich dieser Resultate mit den experimentellen Daten der Dispersion in SWC-



**Abb. 4.10:** Einfluss der Wechselwirkung zwischen den *zwei* Schichten in isoliertem Graphene-2L auf die Energieverlust-Funktion  $\text{Im}\{-1/\bar{\epsilon}\}$  für (a) einen kleinen und (b) großen Impulsübertrag. Rechnungen ohne Lokalfeldeffekte sind gepunktet dargestellt. Beim Vergleich mit Abb. 4.7 ist die unterschiedliche Skalierung und Energieauflösung (hier mit  $d\omega = 0.2$  eV) zu beachten.

NTs zeigt eine erstaunlich gute Übereinstimmung (siehe Abbildung 4.3a). Die Dispersion in VASWCNTs für Impulsüberträge entlang der Achse stimmt bis auf wenige 100 meV mit der Dispersion in Graphene-1L für Impulsüberträge parallel zur Ebene überein. Die Anisotropie der Graphit-Schicht entspricht im Experiment den verschiedenen Chiralitäten der Nanoröhrchen und sollte entsprechend herausgemittelt werden. Die Doppelschicht vermag dagegen auch die Wechselwirkungen zwischen den Tubes in bulk-SWCNTs im Trend sehr gut nachzubilden, während Graphit eine deutlich abweichende Dispersion aufweist. *In diesem Sinne findet man in Kohlenstoff-Nanoröhrchen direkt die Eigenschaften von Graphene wieder.*

### Wechselwirkungen für Graphene-2L

Um die Wechselwirkung zwischen SWCNTs zu studieren, sollte man im Prinzip auch nur zwei wechselwirkende Graphit-Schichten und nicht unendlich viele wie in Abschnitt 4.2.1 untersuchen. Dazu wurde erneut der Abstand zwischen zwei Graphitschichten variiert, aber in einer Superzelle mit einer konstanten Ausdehnung von  $66 \text{ \AA}$  senkrecht zu den Ebenen. Ein Einfluss der Replikas auf  $\text{Im}\{-1/\bar{\epsilon}\}$  kann also nach den Ergebnissen der Voruntersuchungen ausgeschlossen werden.

Allerdings zeigen die Resultate aus Abbildung 4.10, dass sich die Doppelschicht genau wie das System aus unendlich vielen Schichten verhält: Für Abstände von mehr als  $10 \text{ \AA}$  gleicht das Energieverlust-Spektrum dem von Graphene. Bei großen Impulsüberträgen sowie bei Vernachlässigung der Lokalfeldeffekte reichen sogar noch geringere Abstände.

### 4.2.3 Lineare Dispersion in Graphene

Zuletzt soll auf den dritten Fragekomplex eingegangen werden, nämlich die Linearität der Plasmonendispersion für Graphene. Im Modell des homogenen 2D-Elektronengases und auch für die Dispersion von Oberflächenplasmonen würde man zunächst eine wurzelförmige Dispersion (C.1) erwarten.

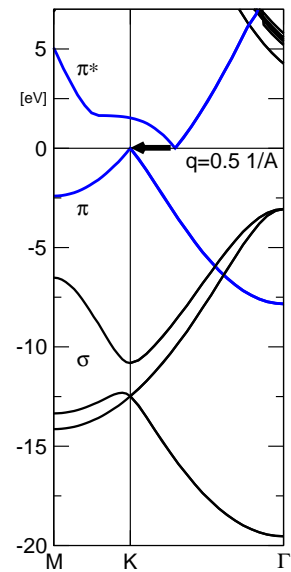
Berücksichtigt man dagegen, dass Plasmonen in isolierten Systemen durch elektronische Interbandübergänge bestimmt werden, so liegt eine direkte Verbindung mit der linearen Bandstruktur von Graphene am K-Punkt nahe. Allerdings bleiben die Plasmonen-Energien mit 4–9 eV deutlich über den Anregungsenergien im linearen Bereich der Bänder (vgl. mit der Bandstruktur von Graphene in Abb. 3.2).

Zur detaillierteren Untersuchung sollten zunächst Lokalfeldeffekte vernachlässigt werden.

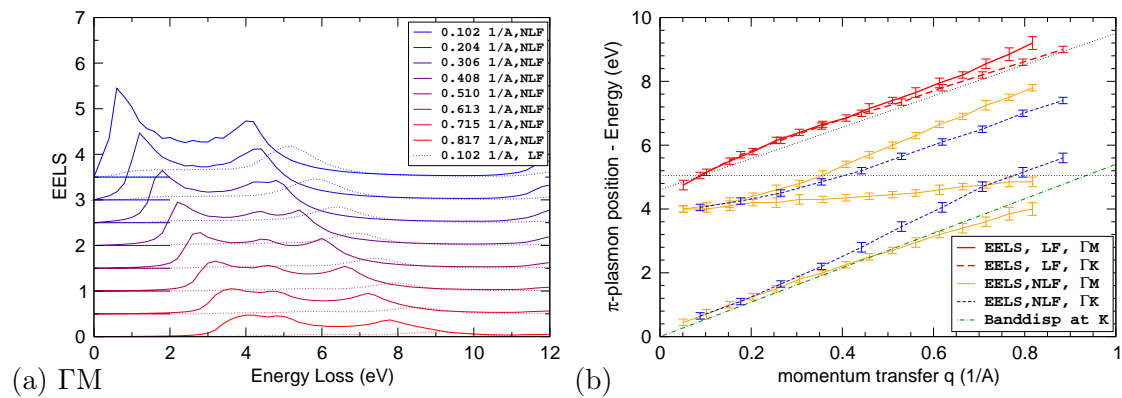
### EELS ohne Lokalfeldeffekte

Die RPA-Spektren sind wesentlich einfacher zu verstehen, wenn Lokalfeldeffekte vernachlässigt werden. In dieser Näherung (2.51) ergibt sich das Spektrum nach der Ehrenreich–Cohen–Formel (2.44) als gewichtete Summe aller möglichen Übergänge. Die Elektronen werden also in einer Effektivfeldnäherung als voneinander unabhängige Teilchen betrachtet. Es ist dann sinnvoll, nach den dominierenden Beiträgen in der Summe zu suchen. Kann man auch noch die Matrixelemente (2.45) näherungsweise als konstant ansehen, so tragen alle Summanden gleichermaßen bei und das Spektrum kann direkt aus der Bandstruktur als kombinierte Zustandsdichte (JDOS) abgelesen werden. In dieser sehr groben Näherung erwartet man die stärksten Beiträge für Anregungen zwischen parallelen Bändern (van-Hove-Singularitäten). Bei Impulsüberträgen  $q > 0$  sind die Übergänge natürlich indirekt. Werden die Leitungsbänder dagegen um  $-q$  verschoben, wie für die Bandstruktur von Graphene in Abbildung 4.11 gezeigt, so können formal weiterhin senkrechte Übergänge betrachtet werden. Man erwartet im dargestellten Fall einen Peak zwischen 2 und 2.5 eV aus Übergängen bei K, der tatsächlich in den Spektren gefunden wird. Allerdings ist immer die gesamte zweidimensionale Bandstruktur zu berücksichtigen.

In Abbildung 4.12a sind zunächst die Verlustspektren aus Rechnungen ohne LFE für verschiedene Impulsüberträge in Richtung  $\Gamma M$  abgebildet. Sie unterscheiden sich deutlich von den früheren Ergebnissen mit LFE (gepunktet). Man erkennt zwei dispersive Peaks sowie eine kleine, nicht-dispersive Struktur die allerdings in  $\Gamma K$ -Richtung nicht mehr auftaucht (vgl. auch Abbildung 4.12b). Mit RPA-Testrechnungen, in denen nur ausgewählte Übergänge in die Summation einbezogen wurden sowie dem Vergleich mit der kombinierten Zustandsdichte (JDOS) ergibt sich das folgende Bild:



**Abb. 4.11:** Die verschobene Bandstruktur.



**Abb. 4.12:** Der starke Einfluss von Lokalfeldeffekten auf das Energieverlust-Spektrum  $\text{Im}\{\bar{\epsilon}\}$  in Graphene-1L wird deutlich, wenn man (a) Rechnungen mit (punktiert, vgl. Abb. 4.9a) und ohne LFE (durchgezogen) für Impulsüberträge in Richtung  $\Gamma\text{M}$  vergleicht. Entsprechend unterscheidet sich (b) die Dispersion der jeweiligen Peaks, die auch für  $\Gamma\text{K}$  (gestrichelt) gezeigt ist. Die Banddispersion bei K (Strich-Punkt) stimmt mit der Dispersion des ersten Peaks überein.

- (i) Bei Energien unter 10 eV tragen (anders als in Graphit [71]) ausschließlich Übergänge zwischen  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Band bei.
- (ii) Der erste Peak mit einer linearen Dispersion von 0 eV bis 4 eV kann eindeutig den Anregungen am K-Punkt zugeordnet werden. Die Matrixelemente spielen dabei keine Rolle und man findet sogar direkt die lineare Banddispersion von etwa 5.4 eVÅ bei K wieder, wie man es im Bild der verschobenen Bänder erwarten würde.
- (iii) Ebenso ist der nicht-dispersive Peak bei 4.5 eV ein reiner Effekt der Bandstruktur.
- (iv) Der zweite dispersive Peak taucht auch in den Spektren mit LFE wieder auf und ist daher der für uns interessantere. Seine Dispersion ist *nicht* linear, und es tragen wesentlich mehr Übergänge aus einem weiten Bereich in der Brillouin-Zone um den M-Punkt bei. Allerdings ist er in der JDOS überhaupt nicht zu sehen. Dieser zweite Peak wird also nicht einfach durch die Bandstruktur, sondern durch die Übergangs-Matrixelemente selbst bestimmt und ist damit zunächst keiner einfachen Erklärung zugänglich.

### EELS mit Lokalfeldeffekten

Anders als in Graphit, wo Lokalfeldeffekte für Impulsüberträge in der Ebene nur geringe Auswirkungen haben [72], bewirken sie offensichtlich drastische Änderungen in den Verlustspektren von Graphene (vgl. Abbildung 4.12a). Wie bereits in Abschnitt 4.2.1 angesprochen, werden diese Lokalfeldeffekte hauptsächlich durch die Lokalisierung der Elektronen senkrecht zur Ebene hervorgerufen.

Die Intensität des K-Peaks ist in den Verlustspektren mit LFE vollständig unterdrückt, während der zweite dispersive Peak nur etwas abgeschwächt und gleichzeitig um etwa 2 eV zu höheren Energien verschoben wird, so wie man es auch prinzipiell erwartet. Die Dispersion wird dabei linear.

Diese Änderungen sind jedoch nur schwer mit einfachen Modellen nachzuvollziehen. Nach der Inversion der dielektrischen Matrix nach Gl. (2.50) lässt sich das Spektrum mit Lokalfeldeffekten nicht mehr als einfache Summe von Übergängen verstehen. Vielmehr werden alle Anregungen zu hohen und niedrigen Energien vermischt.

In der Tat reichen jetzt auch nicht mehr allein die Übergänge zwischen den  $\pi$ -Bändern für die Konvergenz der Spektren aus. Physikalisch tragen nämlich auch andere Bänder zur Abschirmung der für die Lokalfeldeffekte verantwortlichen Coulomb-Wechselwirkung aus Gl. (2.33) entscheidend bei.

## Zusammenfassung

- Graphene-1L und Graphene-2L sind *geeignete Modellsysteme*, um die Plasmonendispersion in isolierten bzw. gebündelten SWCNTs zu beschreiben.
- Die  $\pi$ -Plasmonendispersion in Graphene für parallele Impulsüberträge ist annähernd *linear* und schwach anisotrop.
- Mit zunehmender Bedeutung der *Ebenen-Wechselwirkung* nähert sich die Plasmonendispersion des Schichtsystems der von Graphit. Der Einfluss nimmt mit wachsenden Impulsüberträgen ab.
- Für die Wechselwirkungen zwischen den Schichten in Graphene-2L gelten analog die Resultate für den Übergang von Graphit zu Graphene wie in Abschnitt 4.2.1.
- *Lokalfeldkorrekturen sind entscheidend* für den Energieverlust in Graphene sowie die Linearität der Dispersion. Die LFE werden hauptsächlich durch die Inhomogenität der Elektronendichte senkrecht zur Ebene bedingt.

## Offene Fragen

Obwohl bzw. gerade weil mit den beschriebenen ab-initio Rechnungen bereits ein detailliertes Verständnis für die Plasmonendispersion in SWCNTs und Graphene gewonnen werden konnte, ergeben sich mehrere interessante Fragen. Sie betreffen einerseits die Interpretation der Spektren und haben andererseits ein tieferes Verständnis der linearen Plasmonendispersion in Graphene zum Ziel.

- (1) *Ist die Zerlegung des Impulsübertrages für SWCNTs in eine parallele und senkrechte Komponente gerechtfertigt?*

Für verschwindende Impulsüberträge  $q \rightarrow 0$  kann der dielektrische Tensor  $\bar{\epsilon}$  diagonalisiert werden. So ist auch in den optischen Absorptionsmessungen an orientierten SWCNTs (Abb. 4.1) die Änderung der Intensität der beiden Peaks mit  $\sin^2 \theta$  des Winkels gegen die Tubeachse verständlich [65, Fig. 4].

Bei endlichen Impulsüberträgen  $q > 0$  ist die Zerlegung in Komponenten entlang der Hauptachsen jedoch nicht mehr so eindeutig möglich und z. B. unklar, welche Größe eigentlich die Dispersion des Plasmons bestimmt. In Graphene und

Graphit [72] ist wohl nur *die Komponente* parallel zur Ebene für die Position des Plasmons entscheidend. Dagegen veränderte in den Experimenten an orientierten SWCNTs die Richtung des Impulsübertrages lediglich die Intensitäten der Peaks, nicht aber ihre Lage. Es sollte also der Betrag von  $\mathbf{q}$  und *nicht die Komponente* parallel zur Tubeachse wichtig sein.

Damit ist auch unsicher, ob das dispersive und nicht-dispersive Plasmon in den SWCNTs tatsächlich unabhängig voneinander betrachtet werden darf und wie sich Abweichungen in der Ausrichtung der Nanoröhrchen auswirken.

- (2) *Gibt es ein einfaches Modell für Impulsüberträge senkrecht zur Tubeachse*, wie z. B. die Anregung von Oberflächenplasmonen in einem hohlzylinderförmigen, homogenen Elektronengas?
- (3) *Inwiefern spielen LFE eine Rolle für die lineare Plasmonendispersion in Graphene?* Ist der K-Peak indirekt an der Plasmonendispersion beteiligt? Man könnte z. B. versuchen, im Rahmen eines Zwei-Plasmonen-Modells den Einfluss der Lokalfeldkorrekturen an Hand der klassischen Clausius-Mosotti-Formel zu studieren.
- (4) *Welche Rolle spielen Austausch- und Korrelationseffekte für die Plasmonendispersion in Graphene?* Spataru *et al.* [73] zeigten, dass Austausch- und Korrelationseffekte großen Einfluss auf die optische Absorption von SWCNTs haben können.

Bei den Rechnungen im Rahmen der TDLDA gab es allerdings erhebliche Konvergenzprobleme bei der Erhöhung des Cutoffs  $\mathbf{G}_{\text{cut}}$  für die Gittervektoren (`npwmat`). Ursache dafür ist die Divergenz des Kernels  $f_{\text{XC}}$  an Orten mit verschwindender Elektronendichte. In isolierten Systemen mit entsprechend viel Vakuum in der Superselle können sich leicht numerische Ungenauigkeiten zu komplett falschen Spektren aufaddieren. Ein entsprechender Cutoff für Bereiche mit zu niedriger Elektronendichte muss allerdings sehr sorgfältig gewählt werden, um die Resultate nicht zu verfälschen.



## 5 Anisotropie der dielektrischen Funktion bei Bragg–Reflexen

Bei den in dieser Diplomarbeit durchgeführten Rechnungen zur Plasmonendispersion in Graphit tauchte in einigen Energieverlust–Spektren eine unerwartete *Anisotropie* auf: Selbst verschwindend kleine Abweichungen  $\delta\mathbf{q}$  im Impulsübertrag  $\mathbf{q}$  können dann starke Änderungen in den Spektren bewirken. Eigentlich erwartet man dieses Verhalten in anisotropen Systemen nur für den optischen Grenzfall  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ . Stattdessen scheint es aber auch bei großen Impulsüberträgen  $\mathbf{q} = \mathbf{Q}$  wiederzukehren, wenn sie *reziproken Gittervektoren* entsprechen. Dieser Effekt, der nun im Folgenden ausführlicher untersucht werden soll, hängt eng mit den Lokalfeldkorrekturen zusammen und sollte generell in allen anisotropen Kristallen auftreten.

### 5.1 Einleitung

#### Notation und Struktur von Graphit–AB

Graphit ist ein dreidimensionaler, stark anisotroper Festkörper, der als eine Schichtung von Graphene–Ebenen aufgefasst werden kann (vgl. Abbildung 5.1). Die Struktur des Graphit–Kristalls ist durch ein dreidimensionales hexagonales Gitter gegeben mit:

$$\mathbf{a}_1 = a \mathbf{e}_x, \quad \mathbf{a}_2 = a \left( -\frac{1}{2} \mathbf{e}_x + \frac{\sqrt{3}}{2} \mathbf{e}_y \right), \quad \mathbf{a}_3 = c \mathbf{e}_z \quad (5.1)$$

als Basisvektoren sowie vier Atomen in der zugehörigen primitiven Elementarzelle bei:

$$\boldsymbol{\tau}_1 = \mathbf{0}, \quad \boldsymbol{\tau}_2 = \frac{1}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{2}{3}\mathbf{a}_2, \quad \boldsymbol{\tau}_3 = \frac{1}{2}\mathbf{a}_3, \quad \boldsymbol{\tau}_4 = \frac{2}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{1}{3}\mathbf{a}_2 + \frac{1}{2}\mathbf{a}_3. \quad (5.2)$$

Die Gitterkonstante  $a$  liegt wie in Graphene bei  $2.46 \text{ \AA}$  und  $c = 2d_0 = 6.67 \text{ \AA}$  entspricht dem doppelten Ebenenabstand [74]. Das reziproke Gitter wird durch die reziproke Basis

$$\mathbf{b}_1 = b \left( \frac{\sqrt{3}}{2} \mathbf{e}_x + \frac{1}{2} \mathbf{e}_y \right), \quad \mathbf{b}_2 = b \mathbf{e}_y, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{c} \mathbf{e}_z \quad (5.3)$$

aufgespannt, wobei  $b = 4\pi/(\sqrt{3}a) \approx 2.96 \text{ \AA}^{-1}$  ist (vgl. Abbildung 4.6).

Im Folgenden werden alle Vektoren im  $\mathbf{k}$ –Raum in *reziproken Koordinaten* angegeben, d. h.  $\mathbf{q} = (q_1, q_2, q_3) \equiv q_1\mathbf{b}_1 + q_2\mathbf{b}_2 + q_3\mathbf{b}_3$ . Außerdem zerlegt man den Impulsübertrag  $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{Q}$  in einen reduzierten Vektor  $\mathbf{k}$  innerhalb der ersten Brillouin–Zone, sowie einen zugehörigen reziproken Gittervektor  $\mathbf{Q}$ . In der hier verwendeten Notation bezeichnet  $\mathbf{G}$  dagegen einen beliebigen reziproken Gittervektor.

## EELS

Die dielektrische Funktion  $\bar{\varepsilon}$  und das Energieverlust-Spektrum  $\text{Im}\{-1/\bar{\varepsilon}\}$  in Graphit werden nun für Impulsüberträge  $\mathbf{q} = \mathbf{Q}$  untersucht, die gerade einem reziproken Gittervektor  $\mathbf{Q}$  entsprechen. Es reicht zunächst, sich auf Impulsüberträge senkrecht zu den Graphit-Ebenen (z-Richtung) zu beschränken, also  $\mathbf{Q} = (0, 0, Q_3) = Q_3 \cdot \mathbf{b}_3$  mit  $Q_3 \in \mathbb{Z}$ . Da der Coulomb-Term  $v_0$  für verschwindende (reduzierte) Impulsüberträge divergiert, muss in den Rechnungen der Grenzübergang  $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{Q}$  betrachtet werden, so wie bisher auch der optische Limes behandelt wurde. Deswegen führt das Programm DP sehr kleine Abweichungen  $\delta \mathbf{q}_i = e \cdot \mathbf{b}_i$  mit  $e = 10^{-5}$  in Richtung der reziproken Basisvektoren  $\mathbf{b}_i$  ein und berechnet damit drei Spektren  $\mathcal{S}_i$ , nämlich zum Impulsübertrag  $\mathbf{q}_i = \mathbf{Q} + e \cdot \mathbf{b}_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ; vgl. Abbildung 5.1).

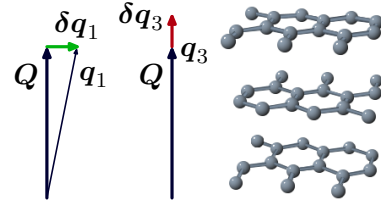
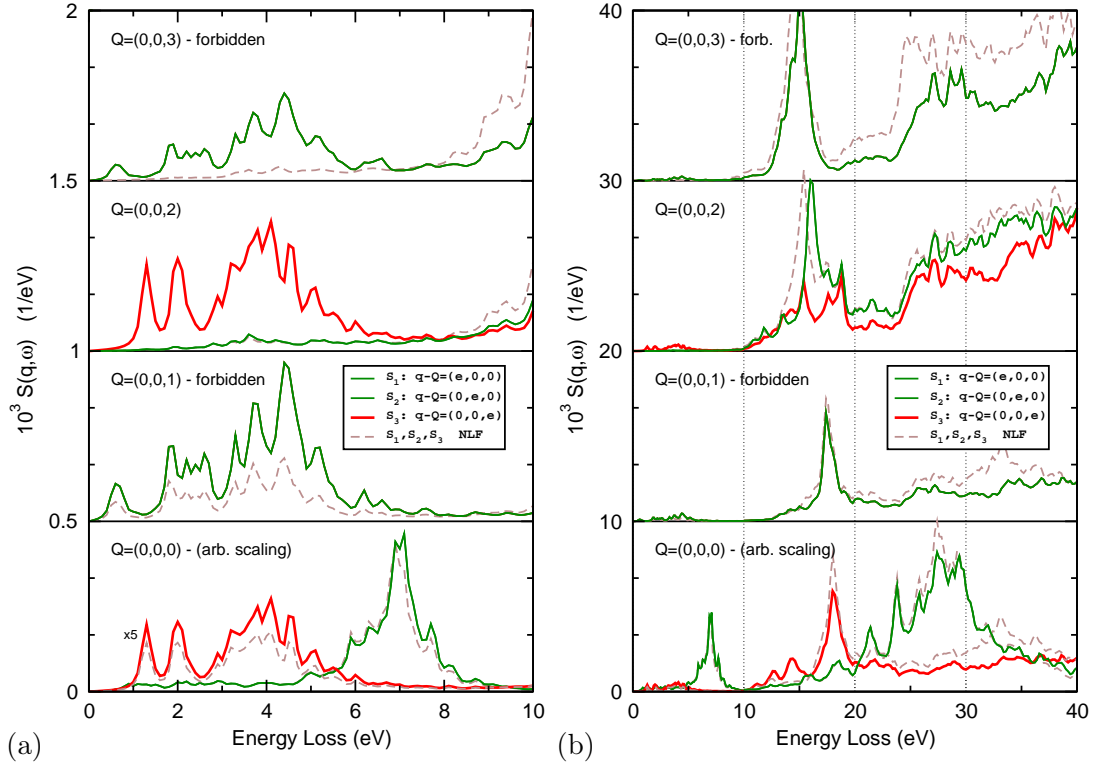


Abb. 5.1: EELS in Graphit

## Anisotropie

In Abbildung 5.2 sind diese drei Spektren für aufeinanderfolgende reziproke Gittervektoren  $\mathbf{Q}$  in z-Richtung dargestellt. Dabei wurde der dynamische Strukturfaktor aus Gl. (2.23) aufgetragen, der bis auf eine Skalierung um  $q^2$  mit  $\text{Im}\{-1/\bar{\varepsilon}\}$  übereinstimmt.

- $\mathbf{Q}=(0, 0, 0)$ : Da Graphit sehr anisotrop ist erwartet man eine Abhängigkeit des Strukturfaktors von der Richtung der äußeren Störung, die in diesem Falle durch den Impulsübertrag  $\delta \mathbf{q}_i$  bestimmt ist. Die drei Spektren  $\mathcal{S}_1 = \mathcal{S}_2 \neq \mathcal{S}_3$  sind damit sehr verschieden, je nachdem ob  $\delta \mathbf{q}_i$  senkrecht oder parallel zu den Graphit-Ebenen steht. Es gibt also keinen einheitlichen Grenzwert für  $|\mathbf{q}| \rightarrow 0$  und das Spektrum ist damit *anisotrop* (mit und ohne LFE).
- $\mathbf{Q}=(0, 0, 1)$ : Im Gegensatz dazu ändert sich die Richtung großer Impulsüberträge  $|\mathbf{q}| \gg |\delta \mathbf{q}|$  nur minimal mit den kleinen Abweichungen  $\delta \mathbf{q}_i$ . Damit wird erwartet, dass ihr Einfluss vernachlässigbar und das Spektrum *isotrop* ist:  $\mathcal{S}_1 = \mathcal{S}_2 = \mathcal{S}_3$ .
- $\mathbf{Q}=(0, 0, 2)$ : Überraschenderweise findet man hier trotzdem einen starken Einfluss der kleinen Abweichung  $\delta \mathbf{q}_i$  wie im optischen Grenzfall und damit ein *anisotropes* Spektrum:  $\mathcal{S}_1 = \mathcal{S}_2 \neq \mathcal{S}_3$ . Die Analogie geht sogar noch weiter, da bei niedrigen Energien für die Abweichung  $\delta \mathbf{q}_3$  in z-Richtung sogar das Spektrum von  $\mathbf{Q} = \mathbf{0}$  exakt wiederkehrt. Offenbar bestimmt die Richtung des *reduzierten* Gittervektors  $\delta \mathbf{q}_i$  den dynamischen Strukturfaktor. Werden Lokalfeldeffekte aber vernachlässigt (NLF), verschwindet dieser Effekt und das Spektrum bleibt isotrop:  $\mathcal{S}_1 = \mathcal{S}_2 = \mathcal{S}_3$ .
- $\mathbf{Q}=(0, 0, 3)$ : Untersucht man weitere Gittervektoren, so findet man in Graphit abwechselnd isotrope und anisotrope Spektren für Impulsüberträge dicht an reziproken Gittervektoren  $\mathbf{Q} = (0, 0, Q_3)$  mit ungeradem bzw. geradem  $Q_3$ . Es zeigt sich in Abschnitt 5.2.2 allgemeiner, dass die Anisotropie genau dann auftritt, wenn der Impulsübertrag einem *erlaubten Bragg-Reflex* entspricht.



**Abb. 5.2:** Dynamischer Strukturfaktor  $S(\mathbf{q}, \omega) \propto q^2 \text{Im} \{-1/\bar{\epsilon}\}$  in Graphit für aufeinanderfolgende reziproke Gittervektoren  $\mathbf{Q}$  senkrecht zu den Ebenen. Im Bereich (a) kleiner und (b) großer Energieverluste findet man eine Anisotropie der Spektren bei erlaubten Bragg-Reflexen sobald Lokalfeldeffekte berücksichtigt werden. Für die Richtung der Abweichungen siehe auch Abb. 5.1.

Es ist zunächst unverständlich, dass minimale Abweichungen im Impulsübertrag derartig drastische Änderungen in den Spektren hervorrufen sollen. Andererseits kann man sich auch vorstellen, dass in periodischen Systemen nicht nur der absolute, sondern auch der reduzierte Impulsübertrag eine entscheidende Rolle spielt.

In der Tat fanden Cai *et al.* [75] parallel zu den hier vorgestellten Untersuchungen eine mit dem Gittervektor  $\mathbf{G}$  periodische Energiedispersion in  $\text{MgB}_2$ . Sie zeigten, dass in diesem stark anisotropen System kollektive Anregungen zu kleinen Impulsüberträgen  $\mathbf{k}$  aus der ersten Brillouin-Zone auch bei großen Impulsüberträgen in höheren Brillouin-Zonen  $\mathbf{k} + \mathbf{G}$  wiederkehren. Verantwortlich dafür sind starke Lokalfeldeffekte, die eine Kopplung zwischen den Anregungen zu verschiedenen Impulsüberträgen bewirken. Damit ist auch plausibel, dass die Anisotropie des Spektrums bei  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$  in höheren Brillouin-Zonen wieder auftauchen kann.

Im Weiteren sollen die Resultate zu den folgenden Fragen zusammengefasst werden:

1. Für welche reziproken Gittervektoren ist das Spektrum anisotrop? Wie sieht die Periodizität in verwandten Systemen wie Graphit-AA und Graphit-ABC aus?
2. Warum kehrt das Spektrum des optischen Grenzfalles wieder? Was passiert für Abweichungen  $\delta \mathbf{q}_i$  in beliebige Richtungen?
3. In Experimenten werden immer nur endliche Winkelauflösungen erreicht. Ist die Anisotropie trotzdem messbar?

## 5.2 Numerische Untersuchungen

### 5.2.1 Vorbetrachtungen

Wie in den Rechnungen zur Plasmonendispersion aus Kapitel 4 wird mit Hilfe des DP-Codes die dielektrische Funktion  $\bar{\epsilon}$  und das Energieverlust-Spektrum  $\text{Im}\{-1/\bar{\epsilon}\}$  in Graphit-AB berechnet. Diesmal allerdings für Impulsüberträge  $\mathbf{q} \approx \mathbf{Q}$ , die nur wenig von einem reziproken Gittervektor  $\mathbf{Q}$  abweichen. Da DP die sehr kleine Abweichung  $\delta \mathbf{q}$  störungstheoretisch berücksichtigt, können auch beliebige Richtungen gewählt werden.

Erneut vernachlässigt man Austausch- und Korrelationseffekte und berechnet lediglich RPA-Spektren (mit Lokalfeldkorrekturen, vgl. Gl. (2.50)). Auch werden zunächst nur kleine k-Punkt-Gitter verwendet ( $16 \times 16 \times 6$ ), für die die Spektren zwar qualitativ korrekt sind, aber doch noch zusätzliche Zacken enthalten. Die Konvergenztests für DP zeigen, dass die nebenstehenden Parameter (opt) für Graphit bei großen Impulsüberträgen ansonsten konvergierte Spektren liefern.

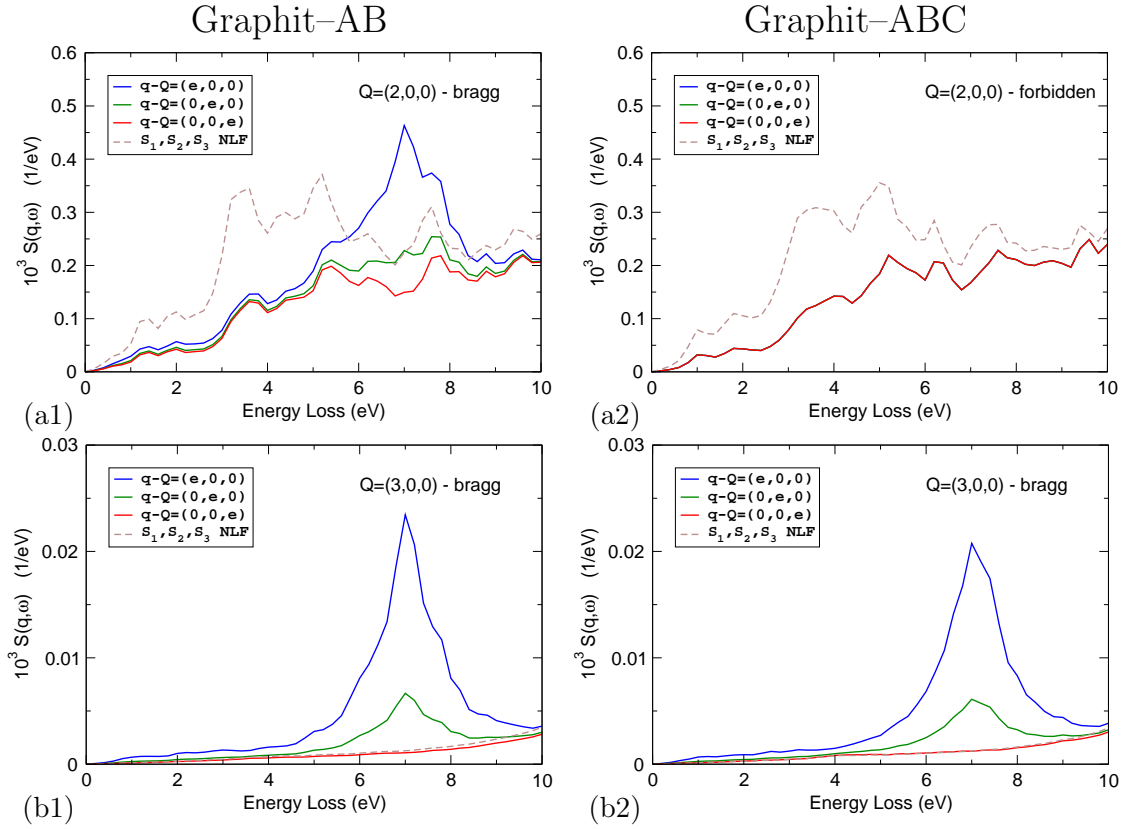
Zusätzlich wurden kleine technische Änderungen in DP vorgenommen: Einerseits sollte die mikroskopische dielektrische Funktion  $\epsilon$  für Rechnungen, die sich im Impulsübertrag nur um einen reziproken Gittervektor  $\mathbf{Q}$  unterscheiden, nicht neu berechnet werden. So lassen sich effizient verschiedene Bragg-Reflexe untersuchen. Andererseits wurde die Berechnung der Spektren im  $(2 \times 2)$ -Modell hinzugefügt (vgl. Abschnitt 5.2.4).

Graphit-AB, opt

```
# Geometrie
a= 4.631 Bohr
c=12.588 Bohr
# AbInit
16x16x6 Gitter
ecut = 28 Ha
# DP (0-10eV)
npwfn=821
nbands=50
npwmat=201
```

### 5.2.2 Bragg-Reflexe

Die Anisotropie tritt nur für ausgewählte reziproke Gittervektoren  $\mathbf{Q}$  auf. Um die Systematik besser zu verstehen, wurden zusätzlich Impulsüberträge untersucht, die nicht mehr senkrecht zur Graphit-Ebene stehen sowie Systeme mit unterschiedlichem Stacking betrachtet. Dabei zeigt sich, dass die Anisotropie nur dann auftritt, wenn *Lokalfeldeffekte* berücksichtigt werden und der Impulsübertrag einem *erlaubten Bragg-Reflex* entspricht. Damit sind genau solche reziproken Gittervektoren  $\mathbf{Q}$  gemeint, für die der sogenannte Strukturfaktor des Kristalls  $\sum_j \exp(i\boldsymbol{\tau}_j \cdot \mathbf{Q})$  nicht verschwindet. Mit dem Strukturfaktor berücksichtigt man bei der Beschreibung der elastischen Streuung am Kristall die



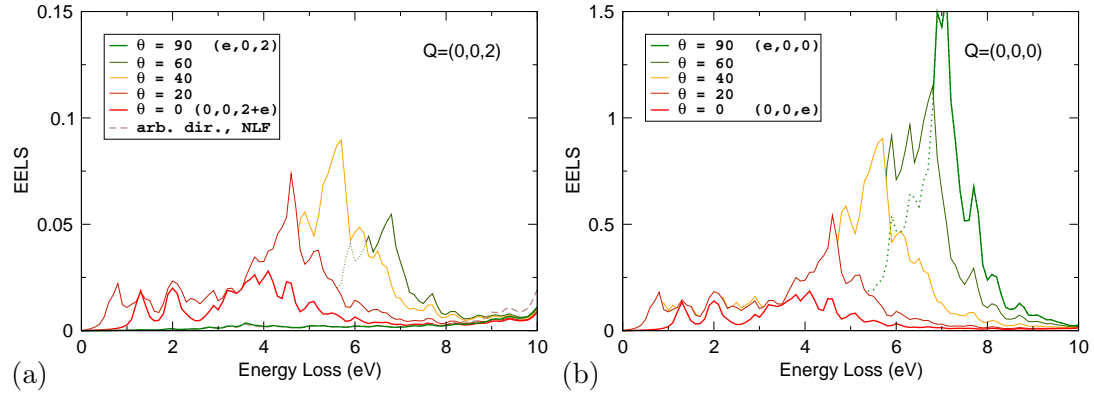
**Abb. 5.3:** Anisotropie des Spektrums im Vergleich zwischen Graphit-AB und Graphit-ABC für verschiedene Impulsüberträge  $\mathbf{Q}$ . (a) Die Anisotropie tritt nicht auf, wenn der Impulsübertrag einem verbotenen Bragg-Reflex entspricht, (b) ist ansonsten aber unabhängig vom Stacking.

Anordnung der (punktförmig gedachten) Atome in der Elementarzelle. Für den einatomigen Kristall kann nämlich zu jedem reziproken Gittervektor ein Bragg-Reflex beobachtet werden. Bei mehreren Atomen in der Elementarzelle werden dagegen durch konstruktive bzw. destruktive Interferenz einzelne Reflexe verstärkt (erlaubter Bragg-Reflex) bzw. ausgelöscht (verbotener Bragg-Reflex).

Den Zusammenhang mit der Anisotropie prüft man am besten nach, indem man Graphit-AB und Graphit-ABC miteinander vergleicht. Berechnet man mit den Ortsvektoren (5.2) den Strukturfaktor für Graphit-AB, so findet man für alle reziproken Gittervektoren  $\mathbf{Q} = (Q_1, Q_2, 0)$  in der Ebene konstruktive Interferenz. Die analoge Rechnung für Graphit-ABC liefert dagegen destruktive Interferenz, wenn  $Q_1 + 2Q_2$  kein Vielfaches von 3 ist. Diese Reflexe sind also verboten für die ABC-Schichtung.

In Abbildung 5.3 sieht man für einen solchen Impulsübertrag  $\mathbf{Q} = (2, 0, 0)$ , dass die Anisotropie verschwindet, wenn der zugehörige Bragg-Reflex verboten ist. Vergleicht man zusätzlich die beiden Systeme für  $\mathbf{Q} = (3, 0, 0)$ , so findet man fast völlig identische Spektren, die eine starke Anisotropie aufweisen. D. h. die Schichtung selbst hat eigentlich keinen weiteren Einfluss, wenn die zugehörigen Reflexe beide erlaubt sind.

Besonders stark ist die Anisotropie für  $\mathbf{Q} = (0, 0, 2)$ , also den ersten Bragg-Reflex



**Abb. 5.4:** Anisotropie des Energieverlust-Spektrums Im  $\{-1/\bar{\epsilon}\}$  im Vergleich zwischen (a) dem Bragg-Reflex  $\mathbf{Q} = (0, 0, 2)$  und (b) dem bekannten optischen Grenzfall. Im Verlustspektrum zum Impulsübertrag  $\mathbf{q} = (0, 0, 2) + \delta\mathbf{q}$  taucht das Spektrum zum reduzierten Impulsübertrag  $\mathbf{q} = \delta\mathbf{q}$  ( $\delta\mathbf{q}$  in erster BZ) wieder auf, nur skaliert mit  $\cos^2 \theta$  (vgl. Text, Abb. 5.5b), wobei  $\theta = \angle(\delta\mathbf{q}, \mathbf{Q})$ .

senkrecht zu den Ebenen. In den folgenden Abschnitten wird ausschließlich dieser untersucht.

### 5.2.3 Richtungsabhängigkeit für $\mathbf{Q}=(0,0,2)$

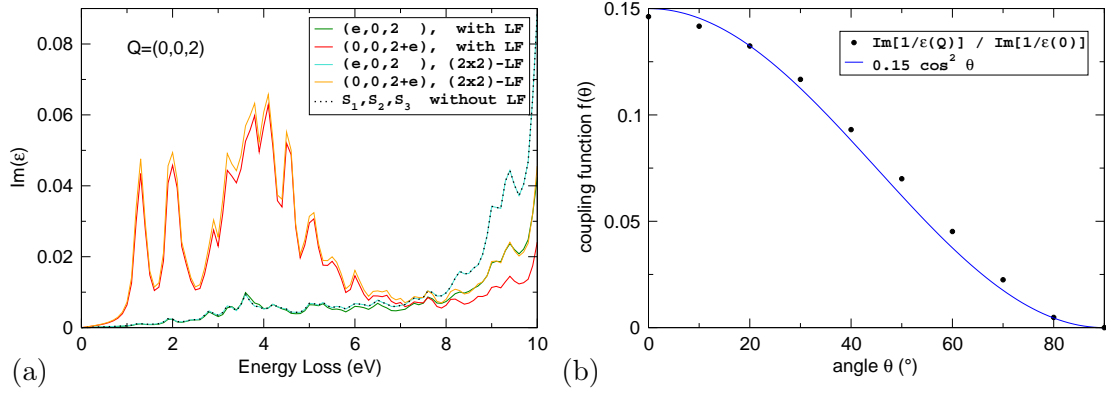
In Abbildung 5.4a wurde die Energieverlust-Funktion nicht nur für Abweichungen  $\delta\mathbf{q}_i$  entlang der Basisvektoren  $\mathbf{b}_i$ , sondern für beliebige Richtungen untersucht. Die Richtungen senkrecht zur  $z$ -Achse sind in diesem Fall alle äquivalent, jedoch ändern sich die Spektren mit dem Winkel  $\theta$  zwischen  $\delta\mathbf{q}$  und  $\mathbf{Q}$  sehr stark. Ursache dafür sind zwei überlagerte Wirkungen der Lokalfeldkorrekturen:

(i) Der direkte Vergleich der Verlustspektren nahe dem Bragg-Reflex  $\mathbf{q} = \mathbf{Q} + \delta\mathbf{q}$  mit denen zum reduzierten Impulsübertrag  $\mathbf{q} = \delta\mathbf{q}$  in Abbildung 5.4b zeigt, dass die Spektren aus der ersten Brillouin-Zone mit ihrer bekannten Anisotropie in der höheren Brillouin-Zone (skaliert) wiederkehren. Da die Verlustspektren ohne LFE dagegen völlig isotrop sind, wird die beschriebene Kopplung eindeutig durch Lokalfeldeffekte bedingt.

(ii) Die Stärke der Kopplung ist allerdings winkelabhängig. Für Abweichungen  $\delta\mathbf{q}$  senkrecht zu  $\mathbf{Q}$  und damit zur  $z$ -Achse ( $\theta = 90^\circ$ ) ist der Einfluss der Lokalfeldkorrekturen nämlich vernachlässigbar. Erst mit zunehmender Ausrichtung von  $\delta\mathbf{q}$  parallel zu  $\mathbf{Q}$  ( $\theta < 90^\circ$ ) nimmt die Stärke der Kopplung zu und die Verlustspektren zum reduzierten Impulsübertrag  $\mathbf{q} = \delta\mathbf{q}$  werden sichtbar. Zur genaueren Quantifizierung wurde in Abb. 5.5b das Intensitätsverhältnis der entsprechenden Verlustfunktionen (mit LFE) als Maß für die Kopplungsstärke aufgetragen:

$$\tilde{f}(\theta) = \frac{\text{Im}\{-1/\bar{\epsilon}(\mathbf{Q} + \delta\mathbf{q})\}}{\text{Im}\{-1/\bar{\epsilon}(\delta\mathbf{q})\}}, \quad \theta = \angle(\delta\mathbf{q}, \mathbf{Q}). \quad (5.4)$$

Dieses Verhältnis ist im untersuchten Fall energieunabhängig und proportional zu  $\cos^2 \theta$ .



**Abb. 5.5:** (a) Vergleich des Imaginärteils der dielektrischen Funktion  $\text{Im}\{\bar{\epsilon}\}$  für verschiedene Approximationen der Lokalfeldkorrekturen. (b) Abschätzung der Kopplungsfunktion  $f(\theta)$  aus dem Intensitätsverhältnis der Verlustfunktionen bei  $\mathbf{Q}$  und  $\mathbf{0}$  nach Gl. (5.4).

#### 5.2.4 Lokalfeldeffekte im (2x2)–Modell für $\mathbf{Q}=(0,0,2)$

Die Anisotropie wird durch Lokalfeldkorrekturen hervorgerufen, formal gesehen also durch die Inversion der mikroskopischen dielektrischen Funktion  $\epsilon$  in Gl. (2.50). Im Folgenden soll nun die Matrix  $\epsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$  detaillierter untersucht und durch eine wesentlich einfachere  $(2 \times 2)$ –Modellfunktion ersetzt werden.

Für die Anisotropie müssen offenbar Nebendiagonal–Elemente, die auch noch von der Richtung  $\delta\mathbf{q}$  abhängen, eine wesentliche Rolle spielen. Im Rahmen der Random–Phase–Approximation ist die mikroskopische dielektrische Funktion  $\epsilon$  nach Gl. (2.48) direkt mit der Dichteresponse unabhängiger Kohn–Sham–Teilchen  $\chi_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^0$  verknüpft. Letztere wird nach der Ehrenreich–Cohen–Formel (2.44) aus den Ein–Teilchen–Wellenfunktionen und den zugehörigen Energien bestimmt. Die Abweichung  $\delta\mathbf{q}$  geht aber nur für  $\mathbf{G} = \mathbf{0}$  in die Polarisationsmatrizen  $\tilde{\rho}_{nn'}(\delta\mathbf{q} + \mathbf{G})$  aus Gl. (2.45) und damit in  $\chi^0$  ein. Folglich ändern sich mit  $\delta\mathbf{q}$  nur diejenigen Matrixelemente  $\epsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$ , für die genau einer der Gittervektoren  $\mathbf{G}$  bzw.  $\mathbf{G}'$  (Wings) oder sogar beide gleichzeitig (Head) verschwinden. Die Anisotropie muss allein durch diese Elemente bestimmt sein.

Schaut man sich zusätzlich die einzelnen Matrixelemente  $\epsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$  genauer an, findet man erhebliche Unterschiede in der Größenordnung. Insbesondere das Wing–Element  $\epsilon_{\mathbf{0}\mathbf{Q}}$  zu  $\mathbf{Q} = (0,0,2)$  sticht deutlich hervor. Die verschiedenen großen Matrixelemente werden natürlich bei der Inversion auch unterschiedlich stark beitragen.

Body	$\epsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$	isotrop
Wing	$\epsilon_{\mathbf{0}\mathbf{G}}$	anisotrop
Head	$\epsilon_{\mathbf{0}\mathbf{0}}$	anisotrop

#### Grundidee

Die Idee ist daher, statt der gesamten Matrix  $\epsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$  nur eine kleine Teilmatrix  $\tilde{\epsilon}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$  zu betrachten. Der Hintergrund dieses Modells ist zunächst rein formal: die Inverse einer Untermatrix kann in gewissen Fällen als Näherung für die entsprechende Untermatrix der Inversen gelten (vgl. Anhang B.2). Vernachlässigt man Lokalfeldkorrekturen komplett,

so entspricht das gerade der Wahl einer  $(1 \times 1)$ –Untermatrix, nämlich des Elementes  $\varepsilon_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}}$ . In der Tat hat sich gezeigt, dass im hier betrachteten Fall bereits ein  $(2 \times 2)$ –Modell zur Reproduktion der Verlustspektren *mit* Lokalfeldeffekten ausreicht:

$$(\varepsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} ) = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\mathbf{0}\mathbf{0}} & \dots & \varepsilon_{\mathbf{0}\mathbf{Q}} & \dots \\ \vdots & & \vdots & \\ \varepsilon_{\mathbf{Q}\mathbf{0}} & \dots & \varepsilon_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}} & \dots \\ \vdots & & \vdots & \end{pmatrix} \longrightarrow (\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} ) \equiv \begin{pmatrix} \varepsilon_{\mathbf{0}\mathbf{0}} & \varepsilon_{\mathbf{0}\mathbf{Q}} \\ \varepsilon_{\mathbf{Q}\mathbf{0}} & \varepsilon_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}} \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

Die makroskopische dielektrische Funktion in dieser Näherung  $\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{Q}}$  ergibt sich dann zu

$$\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{Q}} = \frac{1}{\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}}^{-1}} = \varepsilon_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}} - \varepsilon_{\mathbf{Q}\mathbf{0}}\varepsilon_{\mathbf{0}\mathbf{Q}} \cdot \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{0}\mathbf{0}}} = \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{Q}}^{\text{NLF}} - f \cdot \frac{1}{\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{0}}^{\text{NLF}}}, \quad (5.6)$$

wobei  $f(\delta\mathbf{q}, \mathbf{Q}; \omega) \equiv \varepsilon_{\mathbf{Q}\mathbf{0}}\varepsilon_{\mathbf{0}\mathbf{Q}}$  als *Kopplungsfunktion* aufgefasst werden kann.

Wie man in Abbildung 5.5a für den Imaginärteil der dielektrischen Funktion sieht, werden trotz dieser groben Vereinfachung Lokalfeldkorrekturen und damit auch die Anisotropie hinreichend korrekt beschrieben:  $\text{Im}\{\tilde{\varepsilon}\} \approx \text{Im}\{\tilde{\varepsilon}\}$ . In gleicher Weise gilt dies für den Realteil  $\text{Re}\{\tilde{\varepsilon}\}$  und folglich auch für die Verlustfunktion  $\text{Im}\{-1/\tilde{\varepsilon}\}$ .

Eine ähnliche Formel wie in Gl. (5.6) wurde sowohl von Cai *et al.* [75], als auch von Sturm *et al.* [76] bereits für die inverse dielektrische Funktion  $\tilde{\varepsilon}^{-1}$  angegeben. Letztere verwendeten ein *Zwei-Plasmonen-Modell* zur Beschreibung der Lokalfeldkorrekturen in der Verlustfunktion von Silizium. In diesem mikroskopisch schwach anisotropen Material führen LFE zu einer Kopplung zwischen Plasmonen bei kleinen  $\mathbf{q}$  und dem Kontinuum von Anregungen bei großen Impulsüberträgen zu einer schwachen *Fano-Antiresonanz*.

## Anwendung des Modells

Der Vorteil des  $(2 \times 2)$ –Modells ist seine Einfachheit. Die Inversion kann nun analytisch durchgeführt und die resultierenden Terme in Gl. (5.6) genauer interpretiert werden:

- (i) Die Diagonalelemente  $\varepsilon_{\mathbf{0}\mathbf{0}}$  und  $\varepsilon_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}}$  entsprechen der makroskopischen dielektrischen Funktion  $\tilde{\varepsilon}^{\text{NLF}}$  ohne Lokalfeldkorrekturen zum Impuls  $\delta\mathbf{q}$  bzw.  $\mathbf{Q} + \delta\mathbf{q}$  (siehe Gl. (2.32))
- (ii) Die gewählten Nebendiagonal-Elemente  $\varepsilon_{\mathbf{0}\mathbf{Q}}$  sind betragsmäßig die mit Abstand größten Wing-Elemente. Sie sind nahezu *reell* und fast unabhängig von der Energie  $\hbar\omega$ . Zur Bestimmung der Kopplungsfunktion  $f$  reicht eine einfache Modellfunktion für  $\varepsilon$ , wie sie z. B. von Bechstedt [77, Gl. (5.21)] vorgeschlagen wurde und die vereinfachte Form:

$$\varepsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) = \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} - \frac{(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{G}')}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2} R_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{k}), \quad (5.7)$$

mit  $R_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$  als einer Art symmetrisierter Suszeptibilität annimmt. Es gilt damit

$$f = \varepsilon_{\mathbf{Q}\mathbf{0}}(\delta\mathbf{q}) \varepsilon_{\mathbf{0}\mathbf{Q}}(\delta\mathbf{q}) = \frac{|\delta\mathbf{q} \cdot \mathbf{Q}|^2}{|\delta\mathbf{q}|^2 |\mathbf{Q}|^2} R_{\mathbf{Q}\mathbf{0}}(\delta\mathbf{q}) R_{\mathbf{0}\mathbf{Q}}(\delta\mathbf{q}) \propto \cos^2 \theta. \quad (5.8)$$

Man erwartet also  $f \propto \cos^2 \theta$ , solange  $R$  unabhängig von der Richtung von  $\delta\mathbf{q}$  bleibt.



(iii) Im Rahmen des Modells fast-freier-Elektronen gilt nach Sturm [31, Gl. (4.36)]:

$$\varepsilon_{\mathbf{0}\mathbf{Q}}(\delta\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}, \omega) = \lim_{\delta\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}} -\frac{1}{\omega^2} \frac{\delta\mathbf{q} \cdot \mathbf{Q}}{\delta q^2} V_{\mathbf{Q}} \frac{Q^2}{m} \left( \varepsilon_{\text{Lind}}(Q, \omega) - \varepsilon_{\text{Lind}}(Q, 0) \right) \quad (5.9)$$

mit der Lindhard-Funktion  $\varepsilon_{\text{Lind}}$  aus Gl. (2.53). Auch hier zeigen die Wing-Elemente  $\varepsilon_{\mathbf{0}\mathbf{Q}}$  die gleiche Abhängigkeit von  $\delta\mathbf{q} \cdot \mathbf{Q}$  wie in Gl. (5.7). Zusätzlich wird aber noch die Proportionalität zum Fourier-Koeffizienten  $V_{\mathbf{Q}}$  des Kristallpotentials deutlich. Dieser Koeffizient, und damit auch die Kopplungsfunktion  $f$ , wird genau dann sehr klein, wenn der Strukturfaktor des Kristalls verschwindet und der zugehörige Bragg-Reflex damit verboten ist. In diesem Fall wird keine Anisotropie beobachtet.

(iv) Für den großen Impulsübertrag  $\mathbf{q} = \mathbf{Q} + \delta\mathbf{q}$  ist der Realteil der dielektrischen Funktion nahezu konstant und deutlich größer als ihr Imaginärteil (vgl. Abschnitt 2.3.3). Der Unterschied zwischen  $\text{Im}\{\bar{\varepsilon}\}$  und  $\text{Im}\{-1/\bar{\varepsilon}\}$  verschwindet damit nach Gl. (2.57) bis auf eine einfache Skalierung, unabhängig davon, ob Lokalfeldeffekte berücksichtigt werden oder nicht (vgl. Abbildung 5.5a und 5.4a).

## Fazit

Berücksichtigt man diese vier Punkte, so lässt sich im Rahmen der  $(2 \times 2)$ -Näherung die Verlustfunktion  $\text{Im}\{-1/\bar{\varepsilon}\}$  mit Lokalfeldkorrekturen zum Impulsübertrag  $\mathbf{Q} + \delta\mathbf{q}$  durch die Verlustfunktionen ohne Lokalfeldkorrekturen zum gleichen sowie zum reduzierten Impulsübertrag  $\delta\mathbf{q}$  nach Gl. (5.6) wie folgt darstellen:

$$\text{Im}\{-1/\bar{\varepsilon}_{\mathbf{Q}}\} = \text{Im}\{-1/\bar{\varepsilon}_{\mathbf{Q}}^{\text{NLF}}\} + f \cdot \text{Im}\{-1/\bar{\varepsilon}_{\mathbf{0}}^{\text{NLF}}\}, \quad f \propto \cos^2 \theta. \quad (5.10)$$

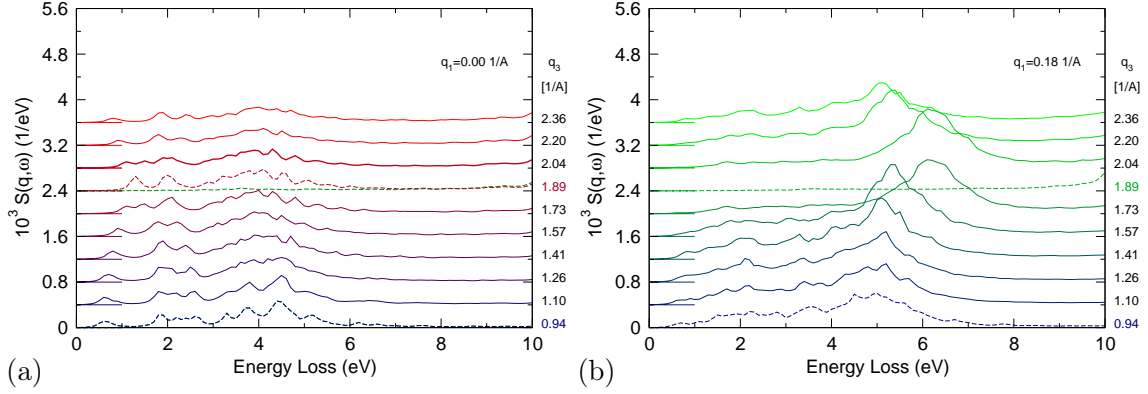
Diese Gleichung beschreibt damit *im Prinzip* alle bisher beobachteten Effekte der Anisotropie für den Bragg-Reflex  $\mathbf{Q} = (0, 0, 2)$ , nämlich das Wiederauftauchen des Spektrums zum reduzierten Vektor  $\delta\mathbf{q}$  und die Skalierung mit dem Winkel  $\theta$  zwischen  $\delta\mathbf{q}$  und  $\mathbf{Q}$ .

## Kritik

Nicht begründet wurde dagegen, *warum* das Modell funktioniert und damit z. B. die Konstanz der Kopplungsfunktion  $f$  für verschiedene Energien  $\hbar\omega$  sowie deren Stärke an Bragg-Reflexen und deren Verschwinden für verbotene Reflexe. Außerdem sollte das Spektrum ohne LFE aus der ersten Brillouin-Zone wiederkehren und nicht das Spektrum mit LFE. Der Unterschied für  $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}$  ist zwar klein, aber bemerkbar (vgl. Abbildung 5.2). Das Ziel sollte auch eine *physikalische* anstelle der formalen Motivation des  $(2 \times 2)$ -Modells sein, so wie sie mit dem Zwei-Plasmonen-Modell von Sturm *et al.* [76] gegeben wurde.

## Andere Bragg-Reflexe

In den letzten beiden Abschnitten wurde ausschließlich der Bragg-Reflex  $\mathbf{Q} = (0, 0, 2)$  untersucht. Die Rechnungen zu anderen Reflexen legen aber nahe, dass die Anisotropie auch dort analog beschrieben werden kann. Zum Beispiel taucht auch für  $\mathbf{Q} = (3, 0, 0)$  in



**Abb. 5.6:** Der dynamische Strukturfaktor  $S(\mathbf{q}, \omega)$  in Graphit für verschiedene Impulsüberträge (a) genau in  $z$ -Richtung sowie (b) mit einer kleinen zusätzlichen Komponente in Ebenenrichtung  $q_1 = 0.18 \text{ \AA}^{-1}$  (vgl. Abbildung 5.7). Die Anisotropie am Bragg-Reflex  $\mathbf{Q} = (0, 0, 2)$ , also für  $q_3 = 1.89 \text{ \AA}^{-1}$ , ist auch bei endlichen Abweichungen deutlich erkennbar (rot vs. grün gestrichelt), nicht jedoch am verbotenen Reflex  $\mathbf{Q} = (0, 0, 1)$ , also für  $q_3 = 0.94 \text{ \AA}^{-1}$  (blau gestrichelt).

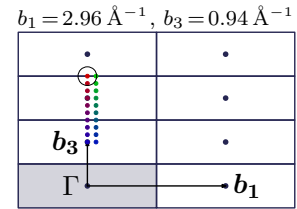
Abbildung 5.3b das Spektrum des reduzierten Impulsübertrages (Peak bei 7 eV) wieder auf. Die Kopplungsfunktion  $f$  wird erneut maximal für  $\delta\mathbf{q} \parallel \mathbf{Q}$ , also diesmal für Abweichungen *parallel* zur Ebene. Allerdings reicht das  $(2 \times 2)$ -Modell in diesen Fällen nicht mehr aus und es muss mindestens zu einem  $(3 \times 3)$ -Modell übergegangen werden, was die Interpretation weiter erschwert.

### 5.2.5 Vorbereitung von Experimenten für $\mathbf{Q}=(0,0,2)$

In Abschnitt 2.1.5 wurde darauf hingewiesen, dass bei großen Impulsüberträgen, insbesondere in der Nähe eines Gittervektors  $\mathbf{G}$ , eventuell auch transversale Felder eine Rolle spielen können. Es bleibt daher die Frage nach der experimentellen Überprüfbarkeit der Anisotropie, für die es bisher keine eindeutigen Messungen gibt. In den Experimenten zur inelastischen Röntgenbeugung von Cai *et al.* [75] für  $\text{MgB}_2$  oder Hiraoka *et al.* [78] für Graphit wurden zwar Anregungen zu großen Impulsüberträgen in stark anisotropen Systemen untersucht, nicht aber in der Nähe eines Bragg-Reflexes und vor allem *nicht* für verschiedene Richtungen von  $\delta\mathbf{q}$ . Es werden daher in Zusammenarbeit mit N. Hiraoka neue Messungen vorbereitet.

Zum Nachweis der Anisotropie am Bragg-Reflex  $\mathbf{Q} = (0, 0, 2)$  sind neben Messungen entlang der  $z$ -Achse  $\mathbf{q} = (0, 0, q_3)$  analoge Messungen mit einer kleinen zusätzlichen Komponente senkrecht zur  $z$ -Achse  $\mathbf{q} = (q_1, 0, q_3)$  notwendig.

Für eine Abweichung von  $q_1 = 0.18 \text{ \AA}^{-1}$  wurden dazu Rechnungen für verschiedene  $z$ -Komponenten  $0.94 \text{ \AA}^{-1} < q_3 < 2.36 \text{ \AA}^{-1}$  durchgeführt (siehe Abbildung 5.6). Die Lage der  $\mathbf{q}$ -Punkte im reziproken Raum ist in Abb. 5.7 maßstabsgerecht dargestellt, wobei die Basisvektoren  $\mathbf{b}_i$  aus Gl. (5.3) wie in Abb. 4.6 gewählt sind.



**Abb. 5.7:**  $\mathbf{q}$ -Vektoren zu Abb. 5.6 im  $\mathbf{k}$ -Raum.

Bleibt man mit dem Impulsübertrag genau in  $z$ -Richtung (Abb. 5.6a), so ändert sich das Spektrum nur unwesentlich, auch wenn  $\mathbf{q}$  mehrere Brillouin-Zonen durchläuft (anders als im verwandten  $\text{MgB}_2$ ). Mit einer kleinen Abweichung in Ebenenrichtung ändert sich das Spektrum dagegen in der Nähe des Bragg-Reflexes drastisch (Abb. 5.6b). Die Peakverschiebung bzw. sein Verschwinden für  $q_3 = 2b_3$  kann direkt mit der Richtung des reduzierten Impulsübertrages begründet werden (vgl. Abbildung 5.4). Beim verbotenen Reflex  $\mathbf{Q} = (0, 0, 1)$  bewirkt die Komponente in Ebenenrichtung dagegen kaum eine Änderung. *Alle Effekte der Anisotropie treten also auch bei endlichen Abweichungen  $\delta\mathbf{q}$  auf und sind damit experimentell überprüfbar.*

### Schwierigkeiten bei der experimentellen Umsetzung

- (1) Wegen der *endlichen Impulsauflösung* von etwa  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$  (schwarzer Kreis in Abb. 5.7) kann der Grenzfall  $\delta\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}$  nie erreicht werden. Stattdessen werden immer Spektren zu verschiedenen Abweichungen  $\delta\mathbf{q}$  vermischt. Es ist ein Kompromiss zu finden zwischen der Kleinheit der Abweichung  $\delta\mathbf{q}$  (die Änderung der Spektren ist sonst nicht überraschend) und der Unsicherheit der Richtung von  $\delta\mathbf{q}$  (welche die Peakposition bestimmt).
- (2) Mit Experimenten zur Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie können *große Impulsüberträge* wegen der mit  $q^{-2}$  schnell fallenden Intensität nicht untersucht werden. Eine Alternative stellt die winkelaufgelöste inelastische Röntgenbeugung (IXS) mit Synchrotronstrahlung dar. Der Streuquerschnitt ist proportional zum dynamischen Strukturfaktor aus Gl. (2.23) und wächst mit zunehmendem Impulsübertrag.
- (3) Da wiederkehrende Spektren aus der ersten Brillouin-Zone beobachtet werden sollen, muss der Beitrag der *Mehrfachstreuung* vernachlässigbar sein. Das ist im Gegensatz zu EELS gerade bei IXS-Experimenten der Fall.
- (4) Die *Impulsauflösung* der Messungen, insbesondere in  $z$ -Richtung, ist entscheidend.
- (5) Zusätzlich werden die Messungen in der Nähe eines Bragg-Reflexes durch die *elastische Streuung* gestört.

## 5.3 Zusammenfassung

Mit Hilfe von RPA-Rechnungen wurde erstmals die Anisotropie der makroskopischen dielektrischen Funktion  $\bar{\varepsilon}$  in der Nähe von Bragg-Reflexen für Graphit-AB ausführlich untersucht sowie Vorschläge für eine experimentelle Überprüfung dieses Effektes geliefert. Es wurden folgende Antworten auf die in Abschnitt 5.1 gestellten Fragen gefunden:

- Die bekannte Anisotropie des Energieverlust-Spektrums für verschwindenden Impulsübertrag  $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}$  tritt bei allen *erlaubten Bragg-Reflexen*  $\mathbf{Q}$  wieder auf.
- Man findet dort die *Spektren aus der ersten Brillouin-Zone* (skaliert) wieder. Anregungen zu großen Impulsüberträgen  $\mathbf{Q} + \delta\mathbf{q}$  werden also mit den Anregungen zum reduzierten Impulsübertrag  $\delta\mathbf{q}$  gekoppelt.
- Diese Kopplung wird durch *Lokalfeldeffekte* hervorgerufen, wobei nur sehr wenige Elemente der mikroskopischen dielektrischen Matrix beitragen. Bereits ein einfaches  $(2 \times 2)$ -Modell kann die Anisotropie bei  $\mathbf{Q} = (0, 0, 2)$  in allen wesentlichen Eigenschaften vollständig beschreiben.
- Hauptverantwortlich für die Kopplung sind die *Wing-Elemente* der dielektrischen Funktion  $\varepsilon$ . Physikalisch beschreiben diese Elemente die makroskopische Response des Systems auf mikroskopische äußere Felder.
- Die Anisotropie ist auch für endliche Abweichungen  $\delta\mathbf{q}$  zu beobachten und damit *experimentell überprüfbar*.

Die Anisotropie der dielektrischen Funktion  $\bar{\varepsilon}$  beim Impulsübertrag  $\mathbf{Q}$  findet ihre Ursache folglich in der *Anisotropie der Kopplung* mit den Anregungen aus der ersten Brillouin-Zone und gleichzeitig in der *Anisotropie dieser Anregungen bei  $\mathbf{0}$*  selbst. Prinzipiell sollte man also ein ähnliches Verhalten in der Nähe starker Bragg-Reflexe in allen anisotropen Kristallen erwarten.

# Zusammenfassung

Das Ziel dieser Diplomarbeit war die Untersuchung der elektronischen Struktur und der kollektiven Anregungen in einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhrchen, Graphene und Graphit. Dazu wurden ab-initio Rechnungen im Rahmen der (zeitabhängigen) Dichtefunktional-Theorie durchgeführt und die Resultate sowohl mit einfachen theoretischen Modellen als auch mit Experimenten zur Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie verglichen.

Für einwandige CNTs wurde ausgeführt, wie sich die wesentlichen elektronischen Eigenschaften im Rahmen des zone-folding-Modells direkt aus der Bandstruktur von Graphene ableiten lassen. Dabei wurde insbesondere darauf eingegangen, welche der CNTs metallisch und welche halbleitend sind.

Gleichzeitig wurden die Grenzen dieses Modells mit Hilfe von DFT-Bandstruktur-Rechnungen untersucht. Die Simulationen zeigen dabei, dass Nanoröhrchen mit kleinen Durchmessern bei Berücksichtigung der Krümmung sogar dann metallisch werden können, wenn das zone-folding-Modell eigentlich eine halbleitende Struktur vorhersagt. Für größere Durchmesser ( $> 10 \text{ \AA}$ ), wie sie auch in Experimenten üblich sind, ist der Einfluss jedoch vernachlässigbar.

Anhand eines doppelwandigen CNTs konnte außerdem der geringe Einfluß der Wand-Wechselwirkungen verdeutlicht werden.

Die Analogie zwischen Graphene und Nanotubes ist darüber hinaus auch für kollektive Anregungen gültig. Mit Hilfe von RPA-Rechnungen und dem Vergleich mit dem Experiment konnte in dieser Diplomarbeit erstmalig gezeigt werden, dass die Plasmonendispersion in Graphene und in isolierten SWCNTs quantitativ übereinstimmt, wenn man sich auf Anregungen entlang der Tubeachse beschränkt. Die Wand-Wechselwirkungen in gebündelten SWCNTs wurden dabei erfolgreich mit einer Graphene-Doppelschicht simuliert. Rechnungen zu verschiedenen Ebenenabständen lieferten eine Abschätzung für die minimale Distanz, bei der Wechselwirkungen vernachlässigbar werden.

Die erstmalig berechnete Plasmonendispersion in Graphene überrascht aber nicht nur durch ihre ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Messungen an isolierten SWCNTs, sondern auch mit ihrer Linearität. Es konnte gezeigt werden, dass für die Energieverlust-Spektren zu Impulsüberträgen in der Ebene insbesondere die Inhomogenität der Elektromagnetischen Felder senkrecht zu den Ebenen sowie die damit verbundenden Lokalfeldkorrekturen entscheidend sind.

Die in den hier vorgestellten Rechnungen zur Plasmonendispersion in Graphit zunächst unerwartete und erstmalig beobachtete Anisotropie der dielektrischen Funktion wurde ebenfalls ausführlich untersucht. Mit Hilfe von zusätzlichen RPA-Rechnungen konnten starke Lokalfeldkorrekturen in der Nähe von Bragg-Reflexen als Ursache für diesen neuartigen Effekt identifiziert werden.

Für einen ausgewählten Bragg-Reflex wurde ein effektives  $(2 \times 2)$ -Modell für die dielektrische Funktion entwickelt sowie ein Vorschlag zur experimentellen Überprüfung geliefert. Ein ähnliches Verhalten kann auch in anderen anisotropen Kristallen erwartet werden.

# A Fourier–Transformation

## A.1 Ein–Teilchen–Funktionen

Für Ein–Teilchen–Funktionen  $f$  der Zeit  $t$  bzw. des Ortes  $\mathbf{r}$  ist die Fourier–Transformierte wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} \tilde{f}(\omega) &= \int dt f(t) e^{+i\omega t} & \longleftrightarrow & f(t) = (2\pi)^{-1} \int d\omega \tilde{f}(\omega) e^{-i\omega t} \\ \tilde{f}(\mathbf{q}) &= \int d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} & \longleftrightarrow & f(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3} \int d\mathbf{q} \tilde{f}(\mathbf{q}) e^{+i\mathbf{q}\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

## A.2 Responsefunktionen

### A.2.1 Fourier–Transformation

Die allgemeinste lineare Abbildung zwischen den Ein–Teilchen–Funktionen  $f(\mathbf{r})$  und  $g(\mathbf{r}')$  ist ein Integraloperator mit der linearen Ein–Teilchen–Responsefunktion  $H(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ :

$$f(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' H(\mathbf{r}, \mathbf{r}') g(\mathbf{r}') \quad \longleftrightarrow \quad \tilde{f}(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{q}' \tilde{H}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') \tilde{g}(\mathbf{q}') \quad (\text{A.2})$$

Zwischen den Fourier–Transformierten  $\tilde{f}$  und  $\tilde{g}$  vermittelt der zugehörige Operator  $\tilde{H}$ . Durch Einsetzen der Definitionen aus Gl. (A.1) ergibt sich die Fourier–Transformierte zur Responsefunktion  $H(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t')$  im Orts- und Zeitraum als:

$$\tilde{H}(\mathbf{q}\omega, \mathbf{q}'\omega') = (2\pi)^{-4} \int d\mathbf{r} dt \int d\mathbf{r}' dt' e^{+i(\omega t - \mathbf{q}\mathbf{r})} H(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') e^{-i(\omega' t' - \mathbf{q}'\mathbf{r}')} \quad (\text{A.3})$$

und analog auch die Umkehrung mit *gleichem* Vorfaktor.

### A.2.2 Spezialfälle

Physikalisch gibt die Responsefunktion  $H$  die Antwort  $f$  eines linearen Systems auf eine Störung  $g$  an, z. B. die im Kristall induzierte Polarisation auf Grund eines äußeren elektrischen Feldes. Nur für *inhomogene* und *nichtlokale* Systeme ist dazu die allgemeinste Form (A.2) der Responsefunktion notwendig. In vielen realen Fällen kann man sich aber auf eine deutlich einfachere Abhängigkeit zwischen  $f$  und  $g$  beschränken.

**Lokal, inhomogen:**  $H(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = H(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$

Die Antwort  $f(\mathbf{r})$  ist nur von der Störung  $g(\mathbf{r})$  am gleichen Ort abhängig, allerdings in unterschiedlicher Form für unterschiedliche Orte  $\mathbf{r}$  (vgl. Faltungstheorem):

$$f(\mathbf{r}) = H(\mathbf{r}) \cdot g(\mathbf{r}) \quad \longleftrightarrow \quad \tilde{f}(\mathbf{q}) = [\tilde{H} * \tilde{g}](\mathbf{q}) = \int d\mathbf{q}' \tilde{H}(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \tilde{g}(\mathbf{q}') \quad (\text{A.4})$$

Durch die Faltung werden im reziproken Raum alle Moden  $\mathbf{q}$  gemischt.

**Nichtlokal, homogen:**  $H(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = H(\mathbf{r} + \mathbf{r}'', \mathbf{r}' + \mathbf{r}'') = H(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$

Die Antwort  $f(\mathbf{r})$  hängt von der Störung  $g(\mathbf{r}')$  an allen anderen Orten  $\mathbf{r}'$  ab, ist aber invariant gegenüber einer Verschiebung des Systems um einen beliebigen Vektor  $\mathbf{r}''$ :

$$f(\mathbf{r}) = [H * g](\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' H(\mathbf{r} - \mathbf{r}') g(\mathbf{r}') \quad \longleftrightarrow \quad \tilde{f}(\mathbf{q}) = \tilde{H}(\mathbf{q}) \cdot \tilde{g}(\mathbf{q}) \quad (\text{A.5})$$

Im homogenen Fall mischen die verschiedenen Moden  $\mathbf{q}$  *nicht*. In den beiden letzten Fällen ist  $\tilde{H}(\mathbf{q})$  die Fourier-Transformierte der Ein-Teilchen-Größe  $H(\mathbf{r})$  nach Gl. (A.1).

**Nichtlokal, homogen, kausal** (jeweils bzgl. der Zeit  $t$ ):  $H(t, t') = \Theta(t - t')H(t - t')$

Die Zeit  $t$  ist nicht nur homogen, sondern auch kausal, d. h. zukünftige Störungen können die momentane Antwort nicht beeinflussen ( $t' < t$ ):

$$f(t) = [(\Theta \cdot H) * g](t) = \int_{-\infty}^t dt' H(t - t') g(t') \quad \longleftrightarrow \quad \tilde{f}(\omega) = [\tilde{\Theta} * \tilde{H}](\omega) \cdot \tilde{g}(\omega) \quad (\text{A.6})$$

**Nichtlokal, inhomogen, Kristall-Translationssymmetrie:**  $H(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = H(\mathbf{r} + \mathbf{R}'', \mathbf{r}' + \mathbf{R}'')$

Der Kristall ist invariant bzgl. einer Translation um den Gittervektor  $\mathbf{R}''$ . Man zerlegt den Raum nach den Elementarzellen  $\Omega_{\mathbf{R}}$  am Ort  $\mathbf{R}$  und analog den Impuls  $\mathbf{q}$  in einen reduzierten Anteil  $\mathbf{k}$  in der ersten Brillouin-Zone und einen reziproken Gittervektor  $\mathbf{G}$ :

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{R}'} \int_{\Omega_0} d\mathbf{r}' H(\mathbf{r} + \mathbf{R}, \mathbf{r}' + \mathbf{R}') g(\mathbf{r}' + \mathbf{R}') \quad \longleftrightarrow \quad \tilde{f}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \sum_{\mathbf{G}'} \tilde{H}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \tilde{g}(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \quad (\text{A.7})$$

bzw. mit folgender Notation auch in Matrixschreibweise:

$$\begin{pmatrix} \tilde{f}_{\mathbf{G}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{H}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{g}_{\mathbf{G}'} \end{pmatrix}, \quad \tilde{H}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) \equiv \tilde{H}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}'). \quad (\text{A.8})$$

Der reduzierte Impuls  $\mathbf{k}$  ist für  $\tilde{f}$  und  $\tilde{g}$  jeweils *gleich*. In Systemen mit Kristallsymmetrie werden also nur solche Moden  $\mathbf{q}$  gemischt, die sich um einen reziproken Gittervektor  $\mathbf{G}$  unterscheiden. Die Responsefunktion  $\tilde{H}$  kann für jedes  $\mathbf{k}$  als unendliche Matrix aufgefasst werden, die im homogenen Fall zur Diagonalmatrix entartet:  $\tilde{H}(\mathbf{q}) = \tilde{H}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{k})\delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$ .



## B Zur Algebra von Antwortfunktionen

### B.1 Dyson–Gleichungen

Die Dyson–Gleichung zu den invertierbaren Operatoren  $A$  und  $B$ , sowie dem Kernel  $K$  kann wie folgt formal aufgelöst werden:

$$A = B + BKA \iff A = (B^{-1} - K)^{-1} \iff B = (A^{-1} + K)^{-1} \quad (\text{B.1})$$

und es gilt sogar

$$A = B + BKA = B + AKB. \quad (\text{B.2})$$

Damit können folgende Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Antwortfunktionen hergestellt werden:

$$\chi \stackrel{(2.46)}{=} \chi^0 + \chi^0(v + f_{\text{XC}})\chi \implies \chi = \left[ (\chi^0)^{-1} - (v + f_{\text{XC}}) \right]^{-1} \quad (\text{B.3})$$

$$\chi \stackrel{(2.27)}{=} \pi + \pi v \chi, \implies \pi = \left[ \chi^{-1} + v \right]^{-1} \quad (\text{B.4})$$

$$\pi = \chi^0 + \chi^0 f_{\text{XC}} \pi \iff = \left[ (\chi^0)^{-1} - f_{\text{XC}} \right]^{-1} \quad (\text{B.5})$$

### B.2 Inversion von Blockmatrizen

Mit der folgenden Zerlegung der  $n \times n$ -Matrix  $A$  in beliebige Blockmatrizen

$$A = \begin{pmatrix} P & Q \\ R & S \end{pmatrix}, \quad A^{-1} = \begin{pmatrix} \tilde{P} & \tilde{Q} \\ \tilde{R} & \tilde{S} \end{pmatrix} \quad (\text{B.6})$$

folgt aus der Gleichung  $AA^{-1} = \hat{1}$ :

$$\tilde{P} = (P - QS^{-1}R)^{-1}, \quad (\text{B.7})$$

$$\tilde{Q} = \tilde{P}(QS^{-1}), \quad \tilde{R} = (S^{-1}R)\tilde{P}, \quad (\text{B.8})$$

$$\tilde{S} = S^{-1} + (S^{-1}R)\tilde{P}(QS^{-1}), \quad (\text{B.9})$$

wie man durch Einsetzen leicht überprüfen kann. Im Falle blockdiagonaler Matrizen ( $Q = R = 0$ ) ist  $\tilde{P} = P^{-1}$ .

## C Oberflächenplasmonen

Bisher wurden nur Plasmonen im homogenen, unendlich ausgedehnten Raum betrachtet (siehe Abschnitt 2.3). In Abschnitt 2.1.2 wurde aber bereits angesprochen, dass eine räumliche Begrenzung Auswirkungen auf die Suszeptibilität  $\chi$ , also auch die Energieverlust-Funktion hat. An den Grenzflächen können nämlich zusätzlich Oszillationen der Oberflächen-Ladungsdichte angeregt werden. Die zugehörigen Normalmoden werden als *Oberflächenplasmonen* bezeichnet und sind stark von der exakten Geometrie abhängig. Sie wurden erstmals von Ritchie [79] untersucht.

**2D-System** Für das zweidimensionale, homogene Elektronengas fand Stern [80] im Rahmen der Random-Phase-Approximation eine wurzelförmige Plasmonendispersion:

$$\omega(q_{||}) \propto \sqrt{q_{||}}. \quad (\text{C.1})$$

**1D-System** Analog bestimmte Das Sarma und Hwang [81] die Plasmonendispersion eines eindimensionalen Systems und fand eine lineare Beziehung:

$$\omega(q_{||}) \propto q. \quad (\text{C.2})$$

**2D-Doppelschicht** Die Plasmonendispersion in einer Doppelschicht mit dem Ebenenabstand  $d$  wurde von Fetter [82] dagegen in einem hydrodynamischen Modell untersucht:

$$\omega(\mathbf{q}) \propto \sqrt{\frac{\sinh(q_{||}d)}{\cosh(q_{||}d) - \cos(q_{\perp}d)}} q_{||}. \quad (\text{C.3})$$

Für große Ebenenabstände  $q_{||}d \gg 1$  erhält man die wurzelförmige Dispersion der einzelnen Schicht, für kleine Abstände  $q_{||}d \ll 1$  und  $q_{\perp} = 0$  dagegen die quadratische Dispersion wie im 3D-Fall. Verschwindet jedoch die senkrechte Komponente *nicht*  $q_{\perp} \neq 0$ , so findet man stattdessen eine lineare Beziehung:

$$\omega(\mathbf{q}) \propto \sqrt{\frac{1}{1 - \cos(q_{\perp}d)}} q_{||}. \quad (\text{C.4})$$

Alle diese Resultate beschreiben allein den Beitrag der Intraband-Übergänge. Ein direkter Vergleich mit einer Plasmonendispersion, die aus dem Intraband-Anteil der dielektrischen Funktion resultiert, ist daher eigentlich nicht zulässig.

# Literaturverzeichnis

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, *et al.*: *Nature*, **318**, 162 (1985).
- [2] S. Iijima: *Nature*, **354**, 56 (1991).
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, *et al.*: *Science*, **306**, 666 (2004).
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, *et al.*: *Nature*, **438**, 197 (2005).
- [5] A. K. Geim, K. S. Novoselov: *Nat Mater*, **6**, 183 (2007).
- [6] W. Kohn: *Rev. Mod. Phys.*, **71**, 1253 (1999).
- [7] W. Nolting: *Viel-Teilchen-Theorie*. Bd. 7 von [83] (2005).
- [8] A. Haug: *Theoretical solid state physics* (Pergamon Press, Oxford, 1972).
- [9] F. Bechstedt: Spin- und zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie. Vorlesungsskript, Friedrich-Schiller-Universität Jena (2005).
- [10] R. M. Dreizler, E. K. Gross: *Density functional theory: an approach to the quantum many-body problem* (Springer, 1990).
- [11] K. Capelle: A bird's-eye view of density-functional theory (2006). ArXiv:cond-mat/0211443v5.
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn: *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964).
- [13] W. Kohn, L. J. Sham: *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- [14] D. M. Ceperley, B. J. Alder: *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 566 (1980).
- [15] J. P. Perdew, A. Zunger: *Phys. Rev. B*, **23**, 5048 (1981).
- [16] G. Kresse, J. Furthmüller: *Phys. Rev. B*, **54**, 11169 (1996).
- [17] G. Kresse, J. Furthmüller: *Comp. Math. Sci.*, **6**, 15 (1996).
- [18] X. Gonze, J. M. Beuken, R. Caracas, *et al.*: *Comp. Mat. Sci.*, **25**, 478 (2002).
- [19] X. Gonze, G. M. Rignanese, M. Verstraete, *et al.*: *Zeit. Kristallogr.*, **220**, 558 (2005).
- [20] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, *et al.*: *Rev. Mod. Phys.*, **64**, 1045 (1992).
- [21] H. J. Monkhorst, J. D. Pack: *Phys. Rev. B*, **13**, 5188 (1976).

- [22] D. Vanderbilt: *Phys. Rev. B*, **41**, 7892 (1990).
- [23] N. Troullier, J. L. Martins: *Phys. Rev. B*, **43**, 1993 (1991).
- [24] O. V. Dolgov, E. G. Maksimov: *The dielectric function of crystalline systems*, Kap. 4, S. 221–298. Bd. 24 von [84] (1989).
- [25] H. Ehrenreich: In J. Tauc, Hg., *The Optical Properties of Solids*, Proceedings of the International School of Physics Enrico Fermi, S. 106–154 (Academic Press, New York, 1966).
- [26] W. Nolting: *Elektrodynamik*. Bd. 3 von [83] (2002).
- [27] L. V. Keldysh: *Introduction*, Kap. 1, S. 1–40. Bd. 24 von [84] (1989).
- [28] H. Stolz: *Einführung in die Vielelektronentheorie der Kristalle* (Akademie-Verlag, Berlin, 1974).
- [29] H. F. Arnoldus: *Journal of Modern Optics*, **50**, 755 (2003).
- [30] R. Del Sole, E. Fiorino: *Phys. Rev. B*, **29**, 4631 (1984).
- [31] K. Sturm: *Advances in Physics*, **31**, 1 (1982).
- [32] S. L. Adler: *Phys. Rev.*, **126**, 413 (1962).
- [33] N. Wiser: *Phys. Rev.*, **129**, 62 (1963).
- [34] F. Sottile: *Response functions of semiconductors and insulators*. Phd thesis, Ecole Polytechnique, Palaiseau (France) (2003).
- [35] E. Runge, E. K. Gross: *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 997 (1984).
- [36] E. K. Gross, W. Kohn: *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2850 (1985).
- [37] A. Zangwill, P. Soven: *Phys. Rev. A*, **21**, 1561 (1980).
- [38] S. Botti, A. Schindlmayr, R. D. Sole, *et al.*: *Reports on Progress in Physics*, **70**, 357 (2007).
- [39] M. A. L. Marques, E. K. Gross: *Annual Review of Physical Chemistry*, **55**, 427 (2004).
- [40] R. van Leeuwen: *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1280 (1998).
- [41] R. Kubo: *Reports of Progress in Physics*, **29**, 255 (1966).
- [42] H. Ehrenreich, M. H. Cohen: *Phys. Rev.*, **115**, 786 (1959).
- [43] S. Botti: DP Tutorial. Lecture material, Ecole Polytechnique, Palaiseau (France) (2004).

- [44] D. Pines: *Rev. Mod. Phys.*, **28**, 184 (1956).
- [45] H. Raether: *Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons*, Bd. 88 von *Springer Tracts in Modern Physics* (Springer-Verlag, 1980).
- [46] F. Bechstedt: Elementare Anregungen in Festkörpern. Vorlesungsskript, Friedrich-Schiller-Universität Jena (1999).
- [47] D. R. Penn: *Phys. Rev.*, **128**, 2093 (1962).
- [48] D. Pines: *Elementary Excitations in Solids* (Benjamin, New York, 1963).
- [49] V. Olevano, L. Reining, F. Sottile: <http://theory.polytechnique.fr/codes/dp/> (1998).
- [50] V. Olevano, M. Palummo, G. Onida, *et al.*: *Phys. Rev. B*, **60**, 14224 (1999).
- [51] S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch: *Carbon Nanotubes, Basic Concepts and Physical Properties* (Wiley, 2004).
- [52] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus: *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, 1998).
- [53] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, *et al.*: *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **102**, 10451 (2005).
- [54] I. Forbeaux, J. M. Themlin, J. M. Debever: *Phys. Rev. B*, **58**, 16396 (1998).
- [55] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, *et al.*: *Phys. Rev. B*, **66**, 035412 (2002).
- [56] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, *et al.*: *Science*, **313**, 951 (2006).
- [57] T. Ohta, A. Bostwick, J. L. McChesney, *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 206802 (2007).
- [58] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, *et al.*: *Phys. Rev. B*, **46**, 1804 (1992).
- [59] X. Blase, L. X. Benedict, E. L. Shirley, *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 1878 (1994).
- [60] Z. M. Li, Z. K. Tang, H. J. Liu, *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 127401 (2001).
- [61] S. Okada, A. Oshiyama: *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 216801 (2003).
- [62] C. Kramberger, R. Hambach, C. Giorgetti, *et al.*: Linear plasmon dispersion in single wall carbon nanotubes: signatures of graphene (2007). To be published.
- [63] J. W. Seo, E. Couteau, P. Umek, *et al.*: *New Journal of Physics*, **5**, 120 (2003).
- [64] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, *et al.*: *Chemical Physics Letters*, **385**, 298 (2004).
- [65] Y. Murakami, E. Einarsson, T. Edamura, *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 087402 (2005).

- [66] E. Einarsson, H. Shiozawa, C. Kramberger, *et al.*: *Cond-Mat.* (2007).
- [67] A. G. Marinopoulos, L. Reining, A. Rubio, *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 046402 (2003).
- [68] T. Pichler, M. Knupfer, M. S. Golden, *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 4729 (1998).
- [69] X. Liu, T. Pichler, M. Knupfer, *et al.*: *Synthetic Metals*, **121**, 1183 (2001).
- [70] K. Zeppenfeld: *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, **V243**, 229 (1971).
- [71] A. G. Marinopoulos, L. Reining, A. Rubio, *et al.*: *Phys. Rev. B*, **69**, 245419 (2004).
- [72] A. G. Marinopoulos, L. Reining, V. Olevano, *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 076402 (2002).
- [73] C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, L. X. Benedict, *et al.*: *Physical Review Letters*, **92**, 077402 (2004).
- [74] Y. Baskin, L. Meyer: *Phys. Rev.*, **100**, 544 (1955).
- [75] Y. Q. Cai, P. C. Chow, O. D. Restrepo, *et al.*: *Physical Review Letters*, **97**, 176402 (2006).
- [76] K. Sturm, W. Schülke, J. R. Schmitz: *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 228 (1992).
- [77] F. Bechstedt: *Phys. Stat. Sol. B*, **112**, 9 (1982).
- [78] N. Hiraoka, H. Ishii, I. Jarrige, *et al.*: *Phys. Rev. B*, **72**, 075103 (2005).
- [79] R. H. Ritchie: *Phys. Rev.*, **106**, 874 (1957).
- [80] F. Stern: *Phys. Rev. Lett.*, **18**, 546 (1967).
- [81] S. Das Sarma, E. H. Hwang: *Phys. Rev. B*, **54**, 1936 (1996).
- [82] A. L. Fetter: *Annals of Physics*, **88**, 1 (1974).
- [83] W. Nolting: *Grundkurs Theoretische Physik* (Springer-Lehrbuch, Berlin, 2002).
- [84] L. V. Keldysh, D. A. Kirzhnits, A. A. Maradudin, Hg.: *The Dielectric Function of Condensed Systems*, Bd. 24 von *Modern Problems in Condensed Matter Sciences* (North-Holland, Amsterdam, 1989).

# Danksagung

Abschließend möchte ich mich bei all denen bedanken, die mir auf dem Weg zu dieser Diplomarbeit sehr weitergeholfen haben.

Zuallererst danke ich Prof. Friedhelm Bechstedt und Dr. Karsten Hannewald für die umfangreiche Betreuung meiner Diplomarbeit und ihre Motivation. Sie waren stets offen für Fragen und haben mich immer bei meinen Zielen unterstützt. Insbesondere danke ich Karsten für das geduldige Korrekturlesen im Vorfeld.

Der gesamten Arbeitsgruppe des IFTO danke ich für eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre und interessante Diskussionen.

Egalement je voudrais bien remercier Dr. Lucia Reining et Dr. Christine Giorgetti pour l'accueil au LSI, leur tutorat et leur soutien précieux. Elles ont toujours trouvé du temps pour mes questions, même à distance par mail, et elles ont contribué énormément à ma motivation. En plus, je remercie toute l'équipe au LSI pour l'accueil chaleureux et amical. J'ai bien aimé les discussions et le temps ensemble.

Ich möchte auch der Dr.–Carl–Duisberg–Stiftung für die finanzielle Unterstützung des sechsmonatigen Aufenthaltes in Palaiseau danken.

Nicht zuletzt möchte ich meinen Freunden für ihr Verständnis und die Aufmunterungen während der Diplomarbeitszeit danken, insbesondere meinem Kommilitonen und Freund André Schleife und auch meiner WG in Jena.

Besonderer Dank gilt aber meinen Eltern für ihre uneingeschränkte Unterstützung während meines gesamten Studiums, den letzten Monaten der Diplomarbeitszeit und in meinen zukünftigen Plänen.

Danke. Merci !

# Erklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Jena, 06.07.2007

Ralf Hambach

Seitens des Verfassers bestehen keine Einwände, die vorliegende Diplomarbeit für die öffentliche Nutzung in der Thüringer Universitäts- und Landesbibliothek zur Verfügung zu stellen.

Jena, 06.07.2007

Ralf Hambach